

# ANNALEN DER PHYSIK

## VIERTE FOLGE BAND 82

### 1. *Ponderomotorische Wirkungen des Schalles auf Luftresonatoren; von Günter Hippe*

(Gekürzte Dissertation)

(Hierzu Tafel III)

#### § 1. Fragestellung

In Anlehnung an die qualitativen experimentellen Arbeiten über die ponderomotorischen Kräfte an akustischen Resonatoren von V. Dvorák<sup>1)</sup> und P. Lebedew<sup>2)</sup> hat E. Meyer<sup>3)</sup> im Jahre 1922, auf Anregung von Hrn. Professor Dr. Waetzmann im Breslauer Physikalischen Institute der Universität, eine eingehende quantitative Untersuchung über die fortbewegenden Kräfte gemacht, die auf Membranen als Resonatoren im Schallfeld wirken. Die Verwendung der Membran bot gegenüber dem Luftresonator wesentliche Vorteile. Erstens stellte sie ein einheitlicheres Schwingungsgebilde dar, dessen Amplitude und Phase experimentell mittels aufgeklebter Spiegelchen feststellbar war, ferner waren bei ihrer Verwendung die Reaktionskräfte ausgeschaltet, die an Hohlresonatoren mit einseitiger Öffnung auftreten.

Meyer gelang es, indem er die Membranen an einer empfindlichen Torsionswaage gegenüber einem mit Wechselstrom betriebenen Telephon als Tonquelle anbrachte, die Kräfte bis unmittelbar an die Resonanzstelle der Membran zu verfolgen. Er erhielt Wechselwirkungskräfte, wie sie nach der Theorie von Bjerknes<sup>4)</sup> zwischen schwingenden Kugeln in einer inkompressiblen Flüssigkeit auftreten. Mit zunehmender Entfernung der Membran von der Schallquelle machte sich aber immer deutlicher eine abstoßende Kraft bemerkbar, die schon Lebedew gefunden und aus der wellenförmigen Ausbreitung

1) V. Dvorák, Wied. Ann. **3**. S. 328. 1878; Wien. Ber. **84**. Abt. 2. S. 702. 1882; Phys. Zeitschr. **2**. S. 490. 1900—01.

2) P. Lebedew, Wied. Ann. **62**. S. 158. 1897.

3) E. Meyer, Ann. d. Phys. **4**. S. 71, 567. 1923.

4) V. Bjerknes, Vorles. über hydrodyn. Fernkräfte.

der Störungen wenigstens für elektromagnetische Resonatoren zu erklären versucht hatte.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist nun, die ponderomotorischen Wirkungen an Luftresonatoren mit Mundstücken zu beobachten, die einzelnen Kraftarten, so weit wie möglich, voneinander zu trennen und den quantitativen Verlauf der Wechselwirkungs- bzw. Fortführungskräfte zu verfolgen.

## § 2. Die auf den Luftresonator wirkende Gesamtkraft

Es war von vornherein vorauszusehen, daß bei Luftresonatoren mit einseitiger Öffnung, abgesehen von den Schellbachschen Kräften, neben den Wechselwirkungskräften die Reaktionskräfte eine ausschlaggebende Rolle spielen würden.<sup>1)</sup>

Die erste Aufgabe bestand nun darin, an Resonatoren, bei denen alle diese Kraftarten auftraten, den typischen Verlauf der Gesamtkraft in Abhängigkeit von der Tonhöhe festzustellen und eventuell Mittel für eine Begünstigung bzw. Abschwächung einzelner Kraftarten zwecks Sonderung anzugeben.

Für diese Versuche wurde der bereits von Meyer<sup>2)</sup> zu seinen Experimenten mit Membranen benutzte Apparat in der Hauptsache unverändert verwendet. Ein mittels eines elektrischen Schwingungskreises mit Elektronenrohr und veränderlicher Kapazität betriebenes Telephon diente als Tonquelle. Durch Vergleich mit einem Stimmgabelsatze konnte die Tonhöhe beliebig und in hinreichend engen Intervallen eingestellt werden.

Eine auf der Telephonmembran angebrachte Martenssche Spiegelanordnung gestattete eine Konstanterhaltung der Membranamplitude bis auf etwa 2 Proz.

Als Luftresonatoren wurden zylindrische Aluminiumresonatoren mit nach außen sich verjüngenden Mundstücken (Fig. 6a) verwendet, die eine besonders günstige Ausbildung der Reaktionskräfte erwarten ließen. Die Resonatoren waren einem Dvorákschen Reaktionsrade entnommen. Ihre Eigentöne lagen in der Nähe von 500 Hertz. Dies bot den Vorteil, daß das als Schallquelle dienende Telephon in diesem Bereiche relativ laute und doch hinreichend obertonfreie Töne gab. Außerdem

1) E. Meyer, a. a. O., S. 567. § 1.

2) a. a. O., S. 568 u. f.

gestatteten die Messungen so am besten einen Vergleich mit den Resultaten, die Meyer an Membranen gleicher Resonanzlage erzielt hatte. Der Resonator wurde an dem Torsionsapparate so angebracht, daß seine Achse in die Verlängerung der Telephonachse fiel. Mit einer vom Spiegelchen der Torsionswaage etwa 4,5 m entfernten Skala und einem Fernrohr wurden die Ablenkungswinkel des Torsionsgehänges und damit die am Resonator wirkenden Kräfte gemessen.

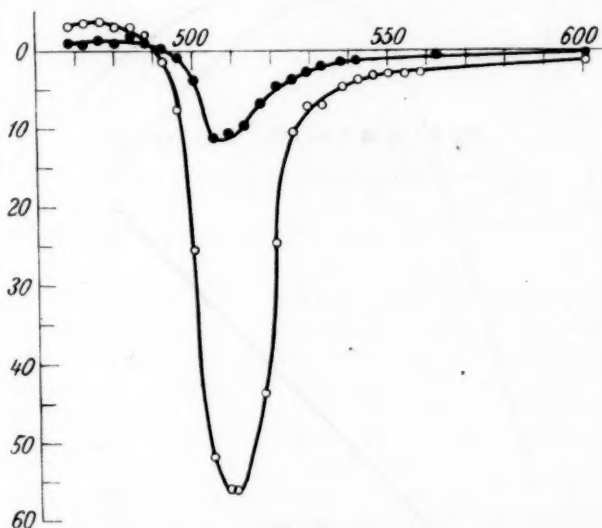
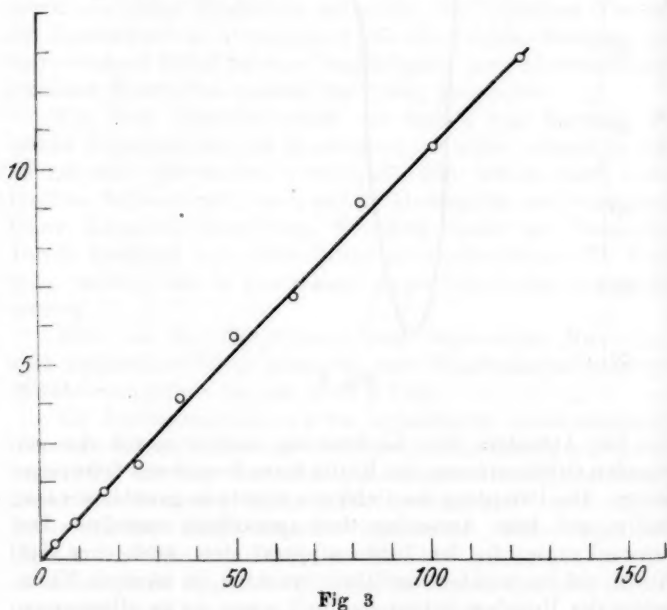
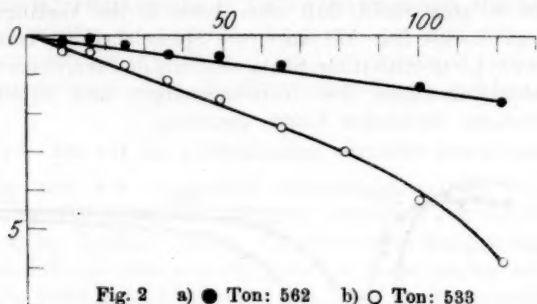


Fig. 1

Die Aufnahme der Kraftkurven machte wegen der geeigneten Größenordnung der Kräfte keine besonderen Schwierigkeiten. Die Dämpfung des Gehänges konnte so gewählt werden, daß es sich beim Ausschlage fast aperiodisch einstellte. Die Schwankungen, die der Torsionsapparat stets, auch ohne daß Kräfte auf ihn wirkten, ausführte, machten ein häufiges Nachprüfen der Ruhelage notwendig, doch waren sie im allgemeinen klein gegen die Ausschläge.

Fig. 1 gibt zwei Beispiele für den Verlauf der Kräfte in Abhängigkeit von der Tonhöhe, wie er immer wieder erhalten

wurde. Die beiden Kurven sind bei demselben Abstand von Telefon und Resonator (etwa 4,8 cm), aber bei verschiedenen Schallintensitäten aufgenommen. Oberhalb der Abszisse, die



die Tonhöhe angibt, ist die Anziehung, unterhalb die Abstoßung aufgetragen. Bei allen auf diese Weise erhaltenen Kurven zeigte sich eine bedeutende Abstoßung in der Nähe der Resonanz,



die ganz ohne Zweifel im Einklang mit allen folgenden Ergebnissen den Reaktionskräften zuzuschreiben ist. Daneben bemerkt man aber unterhalb der Resonanz Anziehung und oberhalb noch in größerer Entfernung von der Resonanz Abstoßung. Es liegt die Vermutung nahe, daß dies Verhalten von etwa vorhandenen Wechselwirkungskräften herrührt. Bei diesen Versuchen zeigte sich ferner ein starkes Anwachsen der Reaktionskräfte mit der Schallintensität. (In Fig. 1 verhalten sich die

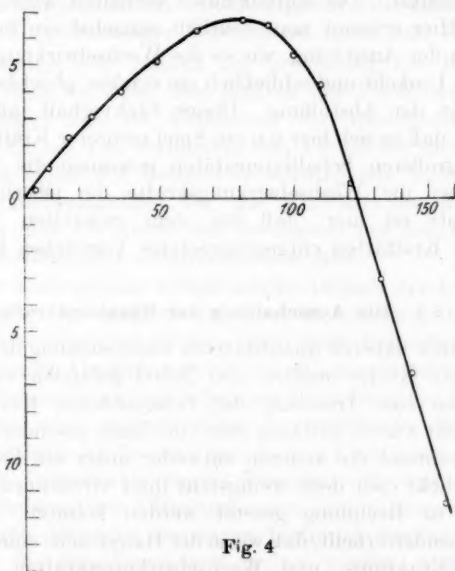


Fig. 4

Amplituden der Telephonmembran für die beiden Kurven etwa wie 5:6.) Deshalb wurde weiterhin die Abhängigkeit der Kräfte von der Schallintensität untersucht, indem für einen bestimmten Ton den Amplituden der Telephonmembran verschiedene Werte gegeben wurden.

Diese Abhängigkeit ist in Fig. 2, 3 und 4 für einige Beispiele wiedergegeben, und zwar

Fig. 2a u. b für die Töne 562 und 533, also oberhalb der Resonanz.

Fig. 3 für den Ton 468, also weit unterhalb der Resonanz.

Fig. 4 Für den Ton 480, also wenig unterhalb der Resonanz.

Die Kräfte sind hier als Funktionen der Quadrate der Telephonmembranamplituden, d. h. der Schallintensitäten, aufgetragen. Oberhalb der Resonanz Fig. 2a sieht man zunächst ein lineares Ansteigen der Kraft mit der Tonintensität wie bei der Wechselwirkung.<sup>1)</sup> Nur bei zunehmender Intensität erkennt man für den näher der Resonanzstelle gelegenen Ton 533 ein stärkeres Ansteigen der Kurve. Weit unterhalb der Resonanz, Fig. 3, bleibt der Anstieg der Anziehung proportional der Schallintensität. Das auffallendste Verhalten aber gibt Fig. 4 wieder. Hier erkennt man deutlich zunächst ein fast lineares Ansteigen der Anziehung, wie es die Wechselwirkung erfordert, dann eine Umkehr und schließlich ein starkes, gleichfalls lineares Anwachsen der Abstoßung. Dieser Sachverhalt läßt deutlich erkennen, daß es sich hier um ein Spiel mehrerer Kräfte handelt; bei den größeren Schallintensitäten gewinnen die Reaktionskräfte über die Wechselwirkungskräfte die Oberhand. Das Interessante ist hier, daß bei dem gewählten Tonpunkte 480 beide Kraftarten entgegengesetztes Vorzeichen haben.

### § 3. Die Ausschaltung der Reaktionskräfte

Bei einer näheren quantitativen Untersuchung der ponderomotorischen Kräfte mußten also Mittel gefunden werden, mit Hilfe deren eine Trennung der verschiedenen Kraftarten so weit erreicht würde, daß man eine von ihnen gesondert verfolgen konnte, während die anderen entweder unter die Fehlergrenze herabgedrückt oder doch wenigstens ihrer Größenordnung nach angebbar in Rechnung gesetzt werden konnten. Aus dem Vorhergehenden erhellt, daß wir in der Hauptsache eine Trennung zwischen Reaktions- und Wechselwirkungskräften versuchen müssen. Bei der experimentellen Ausführung wurde angestrebt, die Reaktionskräfte auszuschalten, so daß im wesentlichen Wechselwirkungskräfte übrigbleiben. Dazu boten sich verschiedene Wege dar.

Lebedew brachte zu diesem Zwecke seine Röhren, die ihm als Resonatoren dienten, so an, daß ihre Achse senkrecht zur Verbindungslinie: Schallquelle-Resonator stand. Dies ergibt bei voller Symmetrie zur Längsachse des Resonators eine vollkommene Ausschaltung der Reaktionskräfte, denn diese

1) a. a. O., S. 583.

stehen stets senkrecht zur Bewegungsrichtung des Resonators; aber Versuche mit Resonatoren tieferer Resonanzlage, wie sie bei dieser Arbeit aus obengenannten Gründen Verwendung fanden, ergaben zu kleine Kräfte bei dieser Stellung des Resonators; außerdem wurde die der Mündung gegenüberliegende Wand durch ihre akustische Spiegelwirkung leicht störend wirksam. Eine zweite Methode, bei der man einen auf beiden Seiten offenen Resonator benutzt, führt wegen der Ungleichheit des Schallfeldes an beiden Öffnungen und der relativ großen Dämpfung doppelmündiger Resonatoren nicht zum Ziele.

Ein dritter Weg endlich zur Sonderung der Kraftarten besteht in dem Versuche, den Einfluß der Form der Öffnung des Resonators auf die Ausbildung der Reaktionskräfte zu benutzen. Er hat von vornherein den Vorteil für sich, daß die gesamte im Halse des Resonators schwingende Luftmasse im günstigen Richtungssinne für die Kraftwirkung ausgenutzt wird, wenn man die Achse des Resonators mit der Richtung: Schallquelle-Resonator zusammenfallen läßt.

In der vorliegenden Arbeit wurde deshalb der letzte Weg eingeschlagen. Es mußten also neue Resonatoren hergestellt werden. Als möglichst leichtes und doch hinreichend festes Material wurde Aluminiumblech von 0,2 mm Stärke gewählt. Der erste Resonator war zur beliebigen Einstellung der Resonanztonhöhe aus zwei gegeneinander verschiebbaren Aluminiumröhren gefertigt, auf die vorn und hinten Deckel mit und ohne Mundstück aufgesteckt werden konnten. Es wurden solche mit verschiedenartigen Öffnungsformen (Fig. 5) hergestellt, damit so durch Versuche diejenigen bestimmt werden konnten, bei denen die Reaktionskräfte gering wurden, während die übrigen Kräfte doch immerhin gut meßbare Ausschläge hervorriefen.

Obwohl alle Teile möglichst genau ineinanderpassend gearbeitet waren, konnten mit diesem Resonator keine brauchbaren Kurven erzielt werden. Die Ausschläge des Torsionsapparates, der bei diesen Versuchen durch Einziehen eines 0,1 mm Silberdrahtes als Torsionsdraht auf die angesichts der immer vorkommenden Luftströmungen höchstmögliche Empfindlichkeit gebracht wurde, waren bei Einschaltung des Schallfeldes so klein, daß die fast immer vorhandenen Schwankungen der Ruhelage in dieselbe Größenordnung fielen. Erst als der

Resonator nach dem Zusammenschieben der beiden Hülzen einen luftdicht schließenden Überzug von Paraffin und Zamponlack erhalten hatte (Fig. 6d), gelang es Kurven zu erzielen, deren typische Form reproduzierbar war. Mit einem anderen etwas längeren Resonator kleinerer Eigenfrequenz (Fig. 6e), der von vornherein bis auf Boden und Deckel aus einem Stück gefertigt war, konnten die am ersten gewonnenen Resultate bestätigt werden. Ein empfindliches Kriterium zur Erprobung der erforderlichen Dichtigkeit der Resonatoren ist ihr leichtes Ansprechen beim Anblasen. (Ein winziges Loch im Mantel macht sie für Meßzwecke ungeeignet.)

Von den verschiedenartigen Öffnungen eigneten sich am besten die zylindrischen von etwa 6 mm Länge (auf den Resonatoren Fig. 6c und d sitzend). Bei der konisch sich nach außen erweiternden (Fig. 5d) und der ganz weiten Öffnung (Fig. 5e) waren die Kräfte teilweise sehr klein, teilweise ergaben sich sehr flache Maxima und Minima der Kraftkurven. Für die zylindrischen Öffnungen waren die Kräfte zwar auch noch bedeutend kleiner als für Resonatoren mit Mundstücken, die die Reaktionskräfte begünstigten — sie betrugen für kleine Schallintensitäten den 2. bis 10. Teil, für größere etwa den 30. Teil jener Kräfte im Minimum — aber es ließ sich ein typischer Kraftverlauf immer wieder feststellen, bei dem das Maximum der Abstoßung im Verhältnis zu dem der Anziehung wesentlich kleiner war als früher. Für die quantitative Messung der Kräfte wäre eine Steigerung der Empfindlichkeit des Gehänges gewiß wünschenswert gewesen; sie hätte aber wegen der sich dann auch stärker geltend machenden Störungen, hauptsächlich durch die stets vorhandene Luftbewegung, nicht den gewünschten Erfolg gehabt. Man mußte vielmehr danach streben, diese Störungen, soweit wie möglich, auszuschalten. Dies geschah durch eine zweckentsprechende Abänderung des Apparates, die in § 5 beschrieben wird.

#### § 4. Ein Apparat zur Demonstration der akustischen Reaktionskräfte

Galt es bei dem in Frage stehenden Problem ponderomotorische Kräfte sehr kleiner Größenordnung messend zu verfolgen, so ist es auf der anderen Seite geglückt, durch geeignete Anordnung die Größe der Reaktionskräfte so weit zu steigern,

daß man mit ihrer Hilfe beträchtliche Massen in Rotation versetzen kann.

Im folgenden ist ein akustischer Rotationsapparat beschrieben, der es gestattet, die Wirkung der Reaktionskräfte vor einem großen Auditorium sichtbar zu machen. Das Prinzip zur Vergrößerung der Kraftwirkung dabei ist, daß nicht wie bisher der jeweilige Resonator von außen her durch eine von ihm getrennte Tonquelle angeregt wird, sondern, daß man den Schallerzeugungsort in den Resonator selbst verlegt, indem man als Boden des Resonators die Telephonmembran eines gewöhnlichen Hörtelefons verwendet. Die nötige Energie kann dem Apparat leicht in Form eines Wechselstromes von einigen Hundertstel Ampères, z. B. aus einem Röhrengenerator, zugeführt werden. Fig. 7 zeigt den fertigen Rotationsapparat, wie er in der mechanischen Werkstatt des Physikalischen Instituts der Universität Breslau hergestellt worden ist. Man sieht eine auf einer gehärteten Stahlspitze sich drehende Holzstange, an deren einem Ende (vom Beschauer rechts) das Telephon mit dem aufgesetzten Resonator sich befindet. Der Resonator trägt hier ein stromlinienförmiges, die Reaktionskräfte begünstigendes Mundstück. Links das Gegengewicht ist drehbar und verschiebbar so eingerichtet, daß das unbedingt erforderliche, genaue Austarieren des Ganzen möglich ist. (Gewicht von Telephon + Gegengewicht etwa  $\frac{3}{4}$  kg.) Als Stromzuführung sind zwei konzentrische Quecksilberrinnen verwendet, in die zwei dünne, elastische Aluminiumdrähtchen mit möglichst geringer Reibung eintauchen.

Will man den Apparat in Betrieb setzen, so muß man dem zugeführten Wechselstrom eine solche Frequenz geben, daß man einen möglichst lauten Ton hört. Die günstigste Tonhöhe liegt meist zwischen dem Eigenton der Telephonmembran und dem des Resonators. Jedoch spielt die Eigenfrequenz der Telephonmembran bei der starken Erregung, die hier notwendig ist, anscheinend die wichtigere Rolle. Auch braucht das Mundstück des Resonators nicht unbedingt stromlinienförmig zu sein. Man kommt bei den verwendeten großen Schallintensitäten ebenso mit einem konischen, nach außen sich verjüngenden aus (Fig. 5a). Das gute Funktionieren kann man einwandfrei an dem kräftigen Luftstrom feststellen, der aus der Öffnung des Resonators tritt. Er reicht hin, um eine Kerze in einer Ent-

fernung von einigen Zentimetern auszulöschen, ein kleines Anemometer in rasche Rotation zu versetzen usw.

Es wurden mittels der Methode der Schwingungsdauermessung mit und ohne Belastung die an dem Resonator angreifenden Kräfte bestimmt. Zu dem Zweck wurde die Holzstange des Rotationsapparates an einem 1,02 mm starken, 68 cm langen Stahldraht so aufgehängt, daß die Stromzuführung noch durch die Rinnen des Dreifußes erfolgte. Ferner mußte eine Dämpfung durch eine in wäßriges Glyzerin tauchende, am Gegengewicht des Resonators befestigte, quadratische Aluminiumscheibe von etwa 3 cm Kantenlänge angebracht werden. Als Zusatzträgheitsmoment wurden zwei zylindrische Gewichte von je 450 g im Abstände von je 23,5 cm von der Drehachse verwendet. Es ergab sich, daß die Gesamtkraft, die auf den Resonator wirkte, für kleine Lautstärken des Telefons etwa 10 g betrug und bei vollem Betrieb bis schätzungsweise um das Dreifache gesteigert werden konnte.

#### § 5. Vorarbeiten für die quantitativen Messungen der Kräfte an Hohlresonatoren mit zylindrischen Halsen

##### a) Abänderung des Apparates zur Messung kleinster Kräfte

Im folgenden Teile der Arbeit werden die quantitativen Ergebnisse, die an Resonatoren mit zylinderförmigen Mundstücken erhalten wurden, mitgeteilt. Zur Erzielung dieser Meßresultate waren, wie oben erwähnt, wegen der Kleinheit der Kräfte Änderungen an dem von Meyer übernommenen Apparate notwendig, deren Beschreibung hier folgt.

Da die beiden bisher verwendeten Gaseschutzhüllen zur Fernhaltung von Luftströmungen vom Torsionsgehänge in ihrer Handhabung sehr unbequem waren, wenn man mit ihnen die unbedingt erforderliche, peinliche Abdichtung erhalten wollte, so mußten an ihre Stelle zwei neue festgefügte und zuverlässig dicht schließende Schutzkästen treten.

Der äußere bestand aus einem festen Holzrahmen von 83·78·69,5 cm, in den als Wände starke Papptafeln eingefügt waren, und umschloß den ganzen Torsionsapparat mitsamt dem Gehänge. Dieser Kasten lief mit mäßiger Reibung in zwei in der Wand eingelassenen Holzschienen und wurde durch zwei Gegengewichte über Rollen an der Decke des Zimmers in

Schwebe gehalten. Beim Herablassen senkte sich sein unterer Rand in die wattierte Rinne eines festen Grundbrettes, das auf einem möglichst erschütterungsfrei aufgestellten Tische angeschraubt war. Zur Vermeidung von Schallreflexionen waren die Innenwände des Kastens und ebenso die Grundplatte vollständig mit Watte ausgekleidet. Nur drei kleine Öffnungen, durch die die Drähte des Juliusschen Gehänges laufen mußten, befanden sich in der Decke dieses Schutzkastens. So wurden bei dem häufig zwischen den Messungen erforderlichen Hinauf- und Herabgleiten der Schutzhülle keine direkten Erschütterungen auf den Apparat übertragen.

Wurde der äußere Kasten nach oben geschoben, so gab er das Juliussche Gehänge mit seiner Dämpfung und den inneren Kasten frei, der die wichtigste Funktion bei der Fernhaltung von Luftströmungen von der Torsionswage erfüllte.

Er war aus Pappe mit Holzversteifung hergestellt und in seinen Abmessungen: 43·40·28 cm so angelegt, daß seine Wände keinen Anlaß zu anziehenden Kräften auf den Resonator gaben. Damit er seinen Zweck erfüllte, mußten die Seitenwände vollkommen abgeschlossen sein; deshalb war es notwendig, die Öffnung, durch die das Telephon geführt wurde, durch ein übergreifendes Brett zu decken, in dem die Achse des Telephons mittels einer Metallhülse befestigt war. Auf diese Weise konnte das Telephon genau axial mit dem Resonator und in verschiedenen Entfernungen von ihm festgemacht werden, ohne daß die Kastenwand geöffnet zu werden brauchte. Die Optik für die Martenssche Anordnung zur Messung der Telephonmembranamplitude wurde dadurch verbessert, daß der gesamte Lichtweg verkürzt wurde, so daß wegen der dadurch erreichten günstigeren Lichtausbeute, statt der bisher verwendeten ungleichmäßig brennenden Bogenlampe, eine Autoscheinwerferlampe mit fadenförmigem Glühdraht treten konnte.

Ein anderer sehr wichtiger Faktor für ein Gelingen der Messungen war ein gutes Funktionieren der Dämpfung. Die Dämpfung bestand wie bei Meyer aus einer in Glycerin eintauchenden Aluminiumscheibe, die unterhalb des kleinen Beschwerungsgewichtes des Aluminiumgehänges angebracht war. Weder das Gewicht noch die Aluminiumscheibe durfte den Flüssigkeitsspiegel berühren, da sonst ein Kriechen des Gehänges eintrat. Mittels eines Spiegels konnte man sich jederzeit



davon überzeugen, ob der dünne Verbindungsdraht die Flüssigkeitsoberfläche durchsetzte. Als dämpfende Flüssigkeit eignete sich ein Gemisch von etwa 5 Teilen käuflichen Glyzerins und einem Teile Wasser. Doch sei bemerkt, daß auch dünnere Mischungen, wie sie sich mit der Zeit einstellten, brauchbar waren. Die neue Lösung mußte stets wenigstens zwei Tage stehen, ehe die Torsionswaage ein genaues Messen möglich machte. Auch war es notwendig, das Gehänge nach Einziehen eines neuen Torsionsdrahtes einige Tage sich einhängen zu lassen.

#### b) Gang der Messung

Trotz dieser Maßnahmen war eine dauernde Änderung des Nullpunktes, auch ohne daß eine Kraft wirkte, nicht ganz zu unterdrücken. Wurden die Schwankungen durch Erschütterungen oder plötzliche Luftströmungen unregelmäßig, so war ein Messen meist ganz ausgeschlossen. Nur an windstillen Tagen, besonders in der wärmeren Jahreszeit, blieb das Fadenkreuz des Fernrohrs stundenlang innerhalb weniger Millimeter an derselben Stelle der Skala. Dies war auch aus folgenden Gründen notwendig. Außer den Änderungen der Ruhelage trat beim Messen von Ausschlägen ein Wandern des Ruhepunktes in Richtung der Ausschläge ein, so daß das Fadenkreuz beim Aufhören der Kraftwirkung nicht mehr bis zu dem Skalenteil zurückkehrte, den es innehatte, bevor die Kraft gewirkt hatte. Es mußte also zwischen zwei Ausschlägen stets wieder die Ruhelage festgestellt werden. Da nun um der Empfindlichkeit willen im Gegensatze zu den in § 2 beschriebenen Messungen die Dämpfung nicht so groß genommen werden konnte, daß die Torsionswaage aperiodisch einspielte, so war es notwendig, jedesmal für Ausschlag wie Ruhelage mindestens 3 Umkehrpunkte abzulesen und aus diesen folgendermaßen den mittleren Ausschlag bzw. die mittlere Ruhe zu berechnen. Man bildete das Mittel aus zwei Umkehrpunkten, die auf derselben Seite lagen und vereinigte es mit dem auf der anderen Seite gelegenen Umkehrpunkte wiederum zum Mittel. Bei einer Schwingungsdauer von etwa 24 Sekunden bedeutete das für die Dauer einer Messung eine Zeit von  $1\frac{1}{2}$  bis 2 Stunden, je nach der Anzahl der Meßpunkte. Die eigentlichen, in den Kurven aufgetragenen Ausschläge wurden aus den so gewonnenen mittleren Ausschlägen und Ruhelagen berechnet, indem man die Differenzen



aus je einem mittleren Ausschlag und der folgenden mittleren Ruhelage bildete. Die vorhergehende war deshalb nicht zur Berechnung des Ausschlages für den folgenden Ton verwendbar, weil das genaue Einstellen der Tonintensität und -höhe eine Zeitlang nicht zur Messung gehörige Kräfte auf den Resonator wirken ließ. Meist wurden Töne gewählt, die mit den vorhandenen Stimmgabelfrequenzen übereinstimmten, dann war bei guter Einstellungsmöglichkeit des Schwingungskreises die durchschnittliche Abweichung vom Stimmgabelton etwa  $\pm 0,2$  Schwebungen in der Sekunde. Im anderen Falle, wo mittelst der Stoppuhr die Schwebungen zwischen den Telephon- und Stimmgabeltönen gezählt wurden, war der Fehler größer. Die Amplitude der Telephonmembran wurde von einem Helfer durch Änderung des Heizstromes des Röhrengenerators bis auf 2 Proz. reguliert bzw. konstant gehalten. Das Kriterium dafür war, wie oben erwähnt, die konstante Breite des durch die Martenssche Anordnung auf einem Schirm entworfenen Lichtbandes.

#### § 6. Quantitative Ergebnisse

##### a) Die Kräfte in Abhängigkeit von der Tonhöhe

Von den auf diese Weise erhaltenen zahlreichen Kurven ist als Beispiel in Fig. 8 eine wiedergegeben, die bei relativ ge-

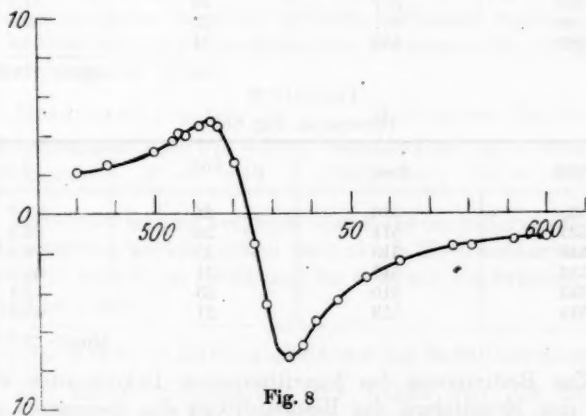


Fig. 8

ringer Schallstärke in einem Abstand von  $\sim 5,4$  cm Res.  $\leftarrow \rightarrow$  Tel. aufgenommen wurde. Ins Auge fallend ist der Unterschied

in der Form der jetzt erhaltenen Kurve gegenüber derjenigen der in Fig. 1 dargestellten. Die Abstoßung ist hier wesentlich kleiner im Vergleiche zur Anziehung, so daß die Kurve viel symmetrischer ist. Die Kurvenform ähnelt stark dem Verlaufe der Wechselwirkung an Membranen<sup>1)</sup>, nur sind alle mit Luftresonatoren erhaltenen Kurven über einen größeren Tonbereich ausgedehnt und die Kräfte, wie unten angegeben, wesentlich kleiner.

#### b) Die Dämpfung der Resonatoren

Der Unterschied in den Schwingungszahlen zwischen Minimum und Maximum der Kraftwirkung hängt unmittelbar mit der Dämpfung der Resonatoren zusammen, und es ergibt sich hier eine neue Methode zur Bestimmung der Dämpfung von Luftresonatoren. Nach Meyer<sup>2)</sup> ist die Dämpfung:  $\delta = \pi (n_{\min} - n_{\max})$ .

Die an den Kurven erhaltenen Resultate geben Tab. 1 und 2 wieder.

Tabelle 1  
[Resonator, Fig. 6d]

$n_{\min}$	$n_{\max}$	Diff.	$\delta$
594	569	25	78,5
593	567	26	81,7
580	557	23	72,3
582	558	24	75,4

Mittel: 76,9

Tabelle 2  
[Resonator, Fig. 6c]

$n_{\min}$	$n_{\max}$	Diff.	$\delta$
538	510	28	87,9
537	511	26	83,6
540	515	25	78,5
532	511	21	65,9
533	510	23	72,3
534	513	21	65,9

Mittel: 75,7

Zur Bestimmung des logarithmischen Dekrementes war noch eine Ermittlung des Resonanztones des Resonators er-

1) a. a. O., S. 578. Fig. 4.

2) a. a. O., S. 579.

forderlich. Da die Bestimmung des Resonanztones durch Anblasen wie auch durch Berechnen aus den Dimensionen der Resonatoren mittels einer von Rayleigh angegebenen Formel für unsere Zwecke zu ungenau war, so wurde versucht, durch die abkühlende Wirkung der beim Tönen unmittelbar vor der Resonatoröffnung statthabenden Luftströmung auf einen feinen ( $6\mu$  dicken) Platindraht die Resonanzstelle zu ermitteln. Der Draht wurde mittels eines besonderen Halters möglichst nahe (bis auf 3,4 mm) an den Hals des Resonators herangebracht und befand sich im Zweige einer Wheatstoneschen Brücke, deren Ruhestromgalvanometer abgelesen wurde. Die Ausschläge wurden in Abhängigkeit von der Tonhöhe aufgetragen. So wurden Resonanzkurven erhalten, für die Fig. 9 ein Beispiel

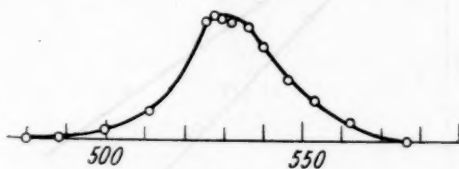


Fig. 9

darstellt. Bei diesen Messungen wurde die Amplitude der Telephonmembran konstant gehalten. Hieraus ergaben sich als Resonanzton und logarithmisches Dekrement für die Resonatoren folgende Werte:

Resonator Fig. 6d.

Resonanzton:  $n_R = 575 \pm 3$

Dekrement:  $\vartheta = 0,13$

Resonator Fig. 6c

Resonanzton:  $n_R = 529,5 \pm 1$

Dekrement:  $\vartheta = 0,14$

Berechnet man im Vergleich dazu  $\vartheta$  aus den aufgenommenen Bolometerdrahtkurven, indem man sie als Resonanzkurven der Intensität auffaßt, so erhält man für  $\vartheta$  Werte, die zwischen 0,13 und 0,18 liegen.

#### c) Die Kräfte in Abhängigkeit von der Schallintensität

Die lineare Abhängigkeit der Kräfte von der Schallintensität zeigt Fig. 10. Für die Aufnahme dieser Kurven gilt, was schon in § 2 gesagt ist. Die Figur zeigt zwei Gerade, die mit dem Resonator Fig. 6d für den Ton 591,7 für verschiedene

Entfernungen Tel.  $\longleftrightarrow$  Res.: 8,5 und 6 cm gewonnen wurden. Der gewählte Ton liegt nur wenig oberhalb des Maximums der Abstoßung. Leider war die Ungenauigkeit der Messung zu groß, als daß brauchbare Intensitätskurven für einen von der Resonanzstelle weiter weggelegenen Ton erzielt werden konnten, wo die Abhängigkeit von der Tonhöhe geringer wird, so daß man aus dem Neigungswinkel der Geraden mit größerer Genauig-

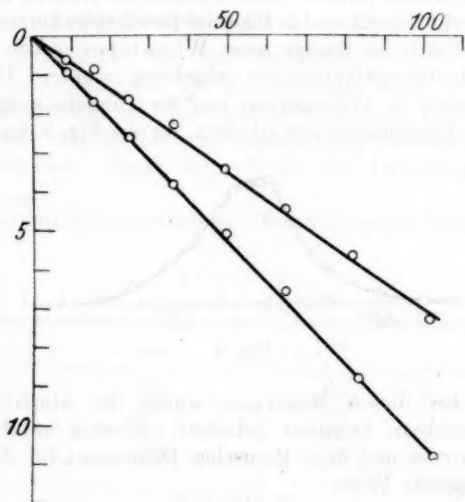


Fig. 10

keit die Entfernungspotenz<sup>1)</sup> der Kräfte hätte angeben können. Bei diesen Versuchen machten sich a' r die im nächsten Abschnitte erwähnten Schellbachschen Kräfte störend bemerkbar. Ein Umschlagen der Kräfte bei Erhöhung der Schallintensität von Anziehung zu Abstoßung, wie es in Fig. 4 wieder gegeben ist, konnte mit Sicherheit hier nicht festgestellt werden.

#### d) Schellbachsche und magnetische Kräfte

Hat man ein Mittel in der Hand, die Eigenfrequenz des Resonators stark zu verändern oder das Mitschwingen der Luft im Innern überhaupt zu unterbinden, so ist damit die Möglich-

1) a. a. O., S. 587.

keit gegeben, die Schellbachschen Kräfte für sich zu messen und sie nachher durch Subtraktion aus den bisherigen Kurven auszuschalten.

Dieses Ziel wurde erreicht, indem man den Resonator verstopfte. Das Zustopfen geschah erst mit Watte, dann der

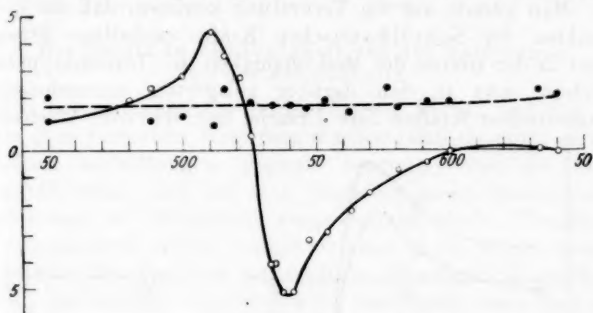


Fig. 11

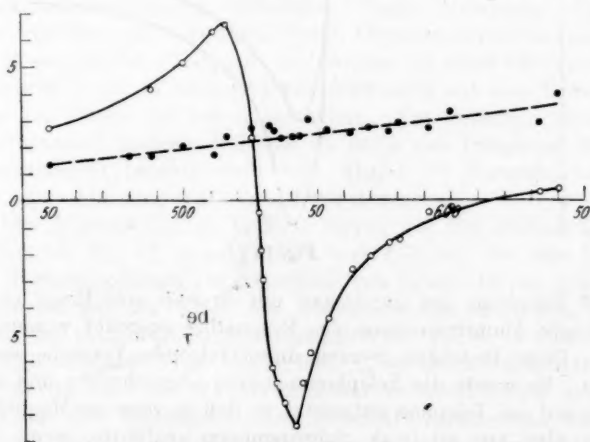


Fig. 12

sicheren Abdichtung wegen durch einen kleinen Kork, der etwa 2 mm aus dem Resonatorhalse hervorsah. Die durch gestrichelte Geraden verbundenen, ausgefüllten Punkte in Fig. 11 und 12 zeigen die auf diese Weise erhaltene Anziehung. Man erkennt ein ganz allmähliches Ansteigen dieser Kräfte mit der

Tonhöhe. Leider ist die Streuung der Punkte schon so groß, daß die Messung einer Intensitätsabhängigkeit nicht recht glückte. Vermutlich wird sie vom linearen Gesetze nicht wesentlich abweichen. In Fig. 13 sind dieselben Kurven nach der Subtraktion der Schellbachschen Kräfte aufgetragen.

Man könnte auf die Vermutung kommen, daß die in den Punkten der Schellbachschen Kräfte enthaltene Streuung nicht in der Grenze der Meßgenauigkeit des Torsionsapparates, sondern etwa in den darüber gelagerten, unregelmäßigen, magnetischen Kräften ihre Ursache hat, die vom Wechselfeld

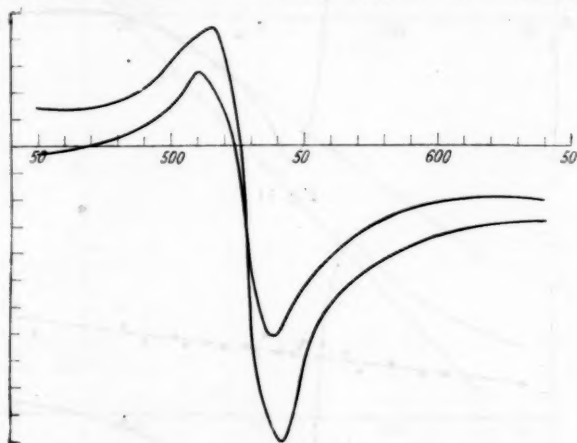


Fig. 13

des Telephons auf die immer mit Spuren von Eisen verunreinigte Aluminiummasse des Resonators ausgeübt werden.

Diese Bedenken werden durch folgende Versuche widerlegt. Es wurde die Telephonmembran abgeschraubt und ganz lose auf das Telephon aufgesetzt, so daß sie zwar im Magnetfeld lag, aber nur minimale Schwingungen ausführte, wenn man durch den Telephonmagneten Wechselströme gleicher Stärke und Frequenz wie bei den Tonmessungen schickte. Die Ausschläge, die das Gehänge in diesem Falle machte, waren durchaus von der Größenordnung der Ruheschwankungen. Ein anderer Versuch bestand darin, daß an die Stelle des Aluminiumresonators ein Papierresonator Fig. 6b gesetzt wurde. Zwar

konnten mit ihm wahrscheinlich wegen Undichtigkeit und zu großer Dämpfung keine Wechselwirkungskurven erhalten werden, er zeigte aber, wenn man ihn verstopfte, eine Schellbachsche Anziehung von derselben Größe und Art wie die Aluminiumresonatoren.

**e) Die Kräfte in Abhängigkeit von der Entfernung von der Schallquelle**

Bei der Aufnahme der beiden Kurven Fig. 11 und Fig. 12 wurde ganz besonders Wert darauf gelegt, daß sie unter genau denselben Verhältnissen geschah, besonders was die Tonintensität betraf, und daß eine möglichst genau bestimmbare Veränderung der Entfernung vorgenommen wurde. Unmittelbar anschließend an die Aufnahme einer jeden Kurve wurde die gleiche Messung mit verstopftem Resonator ausgeführt. Um die Entfernung recht genau zu bestimmen, ohne daß ein Entfernen der Schutzhüllen oder ein Entjustieren der zur Schallintensitätsmessung dienenden Optik notwendig war, wurde ein Fernrohr verwandt, dessen Objektiv einesteils Licht vom Resonator bzw. Telephon, andernteils von einer entfernten Skala erhielt und so beide Objekte gleichzeitig mit dem Fadenzentrum im Okular zu sehen gestattete. Die entfernte Skala wurde dadurch geeicht, daß man an Stelle des Telephons eine Millimeterskala brachte und beide Skalen im Fernrohr verglich. Die Ablesung war bis auf 0,2 mm genau.

Der Abstand Tel.  $\longleftrightarrow$  Res. betrug für die Aufnahmen der Kurven Fig. 11 und 12: 5,10 und 4,58 cm. Da nun bei dem Torsionsapparate ein Ausschlag von etwa 0,02 cm einem Zentimeter auf der Skala des Ablesefernrohrs entsprach, so betrug die maximale Entfernungsdifferenz: Tel.  $\longleftrightarrow$  Res. in Fig. 12 bereits über 3 mm, das ist fast  $\frac{1}{12}$  der Gesamtentfernung. Man durfte also bei der verwendeten Schallintensität nicht näher mit dem Telephon an den Resonator herangehen, wenn man die damit verbundene Fehlerquelle ausschalten wollte. Auch hier zeigten die aus dem Verhältnis der Ordinaten zweier verschiedener Kurven gebildeten Entfernungspotenzen der Kräfte viel zu große Abweichungen, als daß eine zahlenmäßige Angabe gemacht werden könnte. Trotzdem läßt sich eine interessante Aussage über die Abhängigkeit der Kräfte von der Entfernung machen. Eins geht nämlich unzweideutig schon

aus den hier wiedergegebenen Kurven hervor und hat sich bei allen diesbezüglichen Messungen bestätigt: Mit zunehmendem Abstand Tel.  $\longleftrightarrow$  Res. verflacht<sup>1)</sup> sich das Maximum der Anziehung, die Kraftkurve wird unsymmetrischer und die Abstoßung gewinnt an Größe. Daß die abstoßende Kraft, die offenbar über die symmetrische Kraft gelagert ist, mit wachsender Entfernung Tel.  $\longleftrightarrow$  Res. relativ zur reinen Wechselwirkungskraft zunimmt, steht vollkommen in Übereinstimmung mit den Resultaten von Meyer<sup>1)</sup> an Membranen.

Um die Tatsache der Größenordnung noch besser zu überschauen, wurde versucht, die durch die Kurven Fig. 13 dargestellten Kräfte in symmetrische Phasenkräfte und abstoßende Kräfte zu zerlegen.<sup>2)</sup> Dazu sei folgendes bemerkt. Soll die Zerlegung gelingen, so muß man die Resonanzlage hinreichend genau kennen; dies ist im vorliegenden Falle erfüllt. Aber selbst wenn man einen Spielraum von 1—2 Schwingungen hat, ist die Zerlegung der Kräfte nicht sicher. Es treten nämlich in der Kurve der abstoßenden Kraft fast immer mehrere Extreme auf. Das Kriterium dafür ist folgendes. Bezeichnet man die ursprüngliche Kurve mit  $f(x)$  und zählt man die  $x$  von der Resonanzstelle aus wachsend mit zunehmender Tonhöhe, die  $f(x)$  von der Tonachse aus in Richtung der abstoßenden Kraft, so erhält man die fortführende Kraft:

$$\varphi(x) = \frac{f(x) + f(-x)}{2}.$$

Ihre Extrema liegen bei:

$$\varphi'(x) = \frac{f'(x) - f'(-x)}{2} = 0,$$

das sind aber die Stellen, wo die Tangenten für  $x$  und  $-x$  an die Kurve  $f(x)$  parallel verlaufen. Bei einer vollkommen symmetrischen Kurve ist dies in jedem Punkte erfüllt. Es fehlt dann die Differenzkraft überhaupt. Bei den meisten hier erhaltenen Kurven schlugen die Zerlegungsversuche deshalb fehl, weil, wo man auch im Bereiche der experimentellen Ergebnisse den Ursprung der Zerlegung annimmt, symmetrisch zur Ordinate gelegene Stellen der ursprünglichen Kurve vorkommen, deren Tangenten parallel sind, so daß daselbst die

1) a. a. O., S. 587.

2) a. a. O., S. 581.



sich ergebende, fortführende Kraft weitere Extrema besitzt. In Fig. 14 ist die Zerlegung der beiden Kurven Fig. 13 wieder gegeben. Die Resonanz ist bei 530 angenommen. Die Nebenextreme sind hier so klein, daß sie der geringen Meßgenauigkeit zuzuschreiben sind. Deutlich erkennbar ist die relative Zunahme der abstoßenden Kraft bei zunehmender Entfernung des Resonators von der Schallquelle. Eine Bestimmung der Dämpfung des Resonators aus der Form der Kurven der abstoßenden Kraft führt nicht zu eindeutigen Resultaten. Diese Unsicherheiten legen die Auffassung nahe, daß die abstoßende

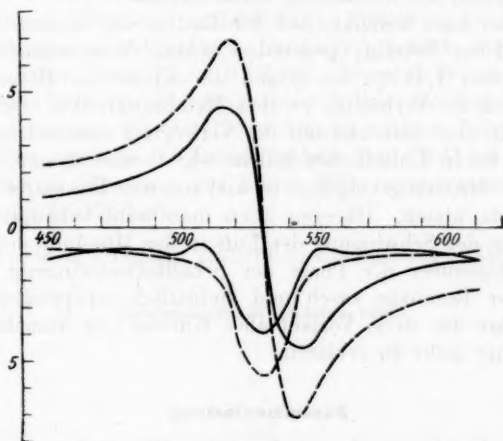


Fig. 14

Kraft nicht einfachen Ursprungs ist, sondern daß neben der sogenannten Resonanzkraft<sup>1)</sup> noch Reaktionskräfte auftreten, wenn sie auch relativ zur Gesamtkraft gering sein mögen.

#### f) Die absolute Größe der Kräfte

Endlich sei noch einiges über die absolute Größe der Kräfte angegeben. Ihre Bestimmung erfolgte mehrmals mit der Methode der Schwingungsdauermessung der Torsionswaage ohne besondere Belastung und mit Belastung durch zwei parallel-epipedische Gewichte von zusammen 50,67 g. Die Schwingungs-

1) a. a. O., S. 582.

dauern betragen im Mittel 24,23 und 45,09 sec. Das Zusatzträgheitsmoment hatte die Größe von 320,55 [g·cm<sup>2</sup>].

Es ergab sich, daß auf den Resonator eine Kraft von etwa 0,0015 Dyn. wirken mußte, um einen Ausschlag von 1 cm auf der Skala hervorzurufen.

Die größte Abstoßung in Fig. 12 beträgt also z. B. etwa 0,01 Dyn. Da die Kurven Figg. 11 und 12 direkt in cm-Skalenteilen gezeichnet sind, so läßt sich die absolute Größe der Kräfte aus ihnen ablesen. Die Kräfte sind also durchschnittlich 10mal kleiner als die in größter Entfernung vom Telephon (etwa 12 cm) an Membranen beobachteten.

Wenn man bedenkt, daß der Radius des Resonatorhalses nur 0,41 cm beträgt, gegenüber einem Membranradius bei Meyer von 1,95 cm, so mögen die Kräfte an Resonatoren noch groß im Verhältnis zu den Membrankräften erscheinen. Immerhin muß man hier mit der Verfolgung eines solchen Vergleiches bis in Einzelheiten hinein sehr vorsichtig sein, da wir über die Strömungsvorgänge in und um den Resonator so gut wie nichts wissen. Dagegen kann man wohl behaupten, daß die Phase der Schwingung der Luft in der Mündung des Resonators gegenüber der Phase der Schallfeldschwingung in der Nähe der Resonanz rasch und einheitlich umspringen muß, sonst wäre der steile Verlauf aller Kurven von Anziehung zu Abstoßung nicht zu erklären.

#### Zusammenfassung

Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit lassen sich in Kürze etwa so zusammenfassen.

An Hohlresonatoren mit einseitiger Öffnung werden mittels einer empfindlichen Torsionswaage die ponderomotorischen Kräfte des Schalles untersucht.

Es treten starke Reaktionskräfte auf, die von der Mündungsform der Resonatoren abhängig sind. Bei Verwendung von zylindrischen Mundstücken gelingt es, die Reaktionskräfte im wesentlichen zu unterdrücken. Dabei wird eine solche Abhängigkeit der Kräfte von der Tonhöhe gefunden, die der durch die Wechselwirkungskurven dargestellten sehr nahe kommt, welche Meyer an Membranen als Resonatoren erhalten hat. Die absolute Größe dieser Kräfte liegt zwischen 0,001 Dyn und 0,01 bis höchstens 0,03 Dyn im Maximum der Ab-

stoßung, während sie bei den Reaktionskräften durchschnittlich das 10—30fache hiervon beträgt.

Nebenbei wird ein Apparat angegeben, bei dem die akustischen Reaktionskräfte bis auf das Millionenfache des eben genannten Betrages gesteigert werden können und ein Gewicht von etwa  $\frac{3}{4}$  kg in Rotation versetzen. Er eignet sich gut als Demonstrationsapparat für Vorlesungen.

Die vorliegende Arbeit wurde im Physikalischen Institut der Universität Breslau auf Anregung und unter Leitung von Hrn. Prof. Dr. Waetzmann ausgeführt. Für seine freundliche Hilfe und für seine nachdrückliche Förderung dieser Arbeit fühle ich mich zu aufrichtigem Danke verpflichtet. Ferner sage ich herzlichen Dank Hrn. Dr. Erwin Meyer, der namentlich im ersten Teile den Fortgang dieser Arbeit mit Rat und Tat unterstützt hat. Die zur Untersuchung nötigen Stimmgabeln verdanken wir teils der Freundlichkeit Prof. Köhlers-Berlin, teils sind sie Eigentum des Kaiser Wilhelm-Instituts und der Helmholtz-Gesellschaft.

Breslau, Physikal. Institut d. Universität, Oktober 1926.

(Eingegangen 22. Oktober 1926)

## 2. Die Bahnen und die Lichtstrahlung der Wasserstoffelektronen; von T. Engset

(Schluß)

Anstatt wie Sommerfeld es getan hat, die Energiestufen und die Halbachsen  $a$  der Bahnen der Wasserstoffelektronen mittels der Quantenbedingungen für die *Impulskoordinaten* zu berechnen, hat Schrödinger den sehr bedeutungsvollen Schritt gemacht, dieselben Größen durch die *Eigenwerte* des zur Lösung der betreffenden, aus der Hamiltonschen abgeleiteten Laplaceschen Differentialgleichung herangezogenen komplexen Integrals zu bestimmen, indem er die Frage als ein hinsichtlich des Elektrons *äußeres* Problem behandelt hat. Den ganzen Zahlen der Quantenbedingungen (Hauptquantenzahlen) entsprechend, sind bei der Umgestaltung in die Laplacesche Differentialgleichung die ganzen Zahlen der Ordnung der in die Betrachtung eingehenden harmonischen Kugelflächenfunktionen getreten, und die Energiestufen, welche die großen Halbachsen der stabilen Bahnen festlegen, sind mit Knotenlinien stehender Wellen verglichen worden. Dies bedeutet für die Anschauung einen Gewinn, aber die Kluft zwischen Quantentheorie und klassischer Theorie — die jetzige, überaus schmerzliche Lage der theoretischen Physik, wie ein hervorragender Forscher der modernen Physik gelegentlich des Comptoneffektes geschrieben hat — bleibt trotzdem bestehen. Ein wenig dazu möglicherweise beizutragen, daß diese Kluft einmal überbrückt werden kann, war das Ziel, das wir uns gesteckt haben.

Die Quantenbedingungen, die aufgestellt worden sind, um die Erfahrungstatsachen der Strahlung mathematisch richtig zu beschreiben, sind zweierlei: erstens die, welche die Energiestufen, d. h. die mehr oder minder stabilen Bahnen der Kor-

puskeln angeben, zweitens die, welche die Frequenzen der Strahlung bestimmen. In unserm Bestreben nach Einheitlichkeit müssen wir zunächst versuchen, diese verschiedenen Quantenbedingungen in Verbindung miteinander zu setzen, und demnächst erforschen, ob die klassische Undulationstheorie, nötigenfalls nach einiger Umgestaltung, nicht nur gewissermaßen „korrespondenzmäßig“ sondern auch phänomenologisch im engeren Sinne, in genauer anzugebenden Grenzen mit den quantenmäßigen Erfahrungen in Einklang gesetzt werden kann.

Um hier vorwärts kommen zu können, haben wir das Problem hinsichtlich des Elektrons als ein wesentlich *inneres* in Angriff genommen. Durch die Oberfläche des Elektrons hängt ja das Innere mit dem Äußern eng zusammen.

Die Wirkungsfunktion  $S$ , die definitionsmäßig niemals negativ ist, haben wir mit Schrödinger gleich  $K \lg \psi$  gesetzt ( $K$  positiv), woraus unmittelbar folgt, daß die Fälle:  $\psi < 1$  aus der Rechnung auszuschließen sind, wodurch die Umgestaltung der Hamiltonschen Differentialgleichung erleichtert wird. Bei dieser Umgestaltung machen wir von der Voraussetzung

$$\iint d\mathbf{f} \psi \frac{\partial \psi}{\partial n} = 0 \text{ Gebrauch, wo } \mathbf{f} \text{ die Oberfläche des Elektrons}$$

ist. Diese Voraussetzung beruht wesentlich darauf, daß der Durchmesser des Elektrons, wie die Erfahrung lehrt, sehr klein ist im Verhältnis zu dessen Abstand vom positiven Kern, und wir dürfen hier zur Vervollständigung hinzufügen, auch sehr klein gegenüber den Periodenstrecken möglich vorkommender, räumlicher Schwankungen von  $\psi$ . Dadurch erhalten wir für das Innere und die Oberfläche des Elektrons die wichtige Differentialgleichung  $\Delta \psi + \frac{2m}{\hbar^2} \left( E + \frac{e^2}{r} \right) \psi = 0$ , wo  $\psi$  eine Funktion der Koordinaten des ganzen Raumes mit dem Mittelpunkt des Kerns als Nullpunkt.

Durch diese Stellung der Aufgabe können wir statt räumlicher Polarkoordinaten zweckmäßig Zylinderkoordinaten benutzen, mit sehr beschränkter Anwendung der Koordinate  $z$ , ein Umstand, der für die Behandlung der Frage bedeutsam ist.

Die Bewegung des Mittelpunkts des Elektrons in der Keplerbahn bilden wir durch eine gewisse Transformation auf einen Kreis in der Bahnebene ab, suchen die Lösung für

den Kreis und können sie nach Wunsch auf die Ellipse übertragen.

Aus  $\psi = \chi_0(r) \cdot e^{in\varphi} \cdot f_0(z)$  im Kreiszylinder erhalten wir:

$$\frac{d^2 \chi_0}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{d\chi_0}{dr} + \left( \frac{2m}{K^2} \left( E + \frac{e^2}{r} \right) - \frac{n^2}{r^2} \right) \chi_0 = 0,$$

und daraus, mittels  $\chi_0 = r^\alpha U$ ,

$$\frac{d^2 U}{dr^2} + \frac{2\alpha + 1}{r} \frac{dU}{dr} + \frac{2m}{K^2} \left( E + \frac{e^2}{r} \right) U = 0.$$

Die Lösung in den Fällen, wo sie existiert, findet sich durch komplexe Integration:

$$U = \int_L e^{zr} (z - c_1)^{\alpha_1 - 1} (z - c_2)^{\alpha_2 - 1} dz$$

mit der Bedingung:

$$\int_L \frac{d}{dz} [e^{zr} (z - c_1)^{\alpha_1} (z - c_2)^{\alpha_2}] dz = 0.$$

Nach den Sätzen betreffs der Laplaceschen Differentialgleichung ergibt sich:

$$c_1 = \frac{\sqrt{-2mE}}{K}, \quad c_2 = -\frac{\sqrt{-2mE}}{K};$$

$$\alpha_1 = \frac{m e^2}{K \sqrt{-2mE}} + n + \frac{1}{2}, \quad \alpha_2 = -\frac{m e^2}{K \sqrt{-2mE}} + n + \frac{1}{2}.$$

Das Integral  $U$  existiert mit negativen Werten von  $E$  nur für diskrete Werte von  $\frac{m e^2}{K \sqrt{-2mE}} = l$ , die, wenn  $n$ , wie ur-

sprünglich vorausgesetzt, ganzzahlig genommen wird, durch  $l = n \geq 1$  bestimmt werden, und wenn  $n$  halbzahlig genommen wird, wie es sich nachträglich als angemessen gezeigt hat, durch  $l = n + \frac{1}{2} \geq 1$  bestimmt werden. Dadurch erhält man in beiden Fällen die wohlbekannte wichtige Beziehung:

$$E = -\frac{m e^4}{2 n^2 K^2} = -\frac{2 \pi^2 m e^4}{h^2 n^2}, \quad \left( n = 1, 2, 3 \dots; \quad K = \frac{h}{2\pi} \right),$$

welche den Energiewert jeder stabilen Bahn bis auf einen unbestimmten konstanten Addend festlegt. Diesen Addend setzen wir wie üblich gleich Null.

Gleichzeitig bestimmt die Zahl  $n$  der Raumfunktion  $e^{in\varphi}$  (als Faktor von  $\psi$ ) die Nullpunkte des reellen Teils dieser Raumfunktion längs der stabilen Kreisbahn, während dieselbe Zahl der Raumfunktion  $e^{in\theta}$  die Nullpunkte des reellen Teils letzterer Funktion längs der Ellipsenbahn angibt, so daß, mit Aufrechthaltung des Wertes  $K = \frac{h}{2\pi}$  in allen Fällen, die von den abwechselnd positiven und negativen Werten der Raumfunktion längs der stabilen Bahn erzwungene Schwingung der Ladung des Elektrons, nachdem es von einer unendlich fernen Bahn mit überschüssiger Energie auf dieser Bahn angelangt ist, bzw. die Frequenz  $\nu_n = -\frac{E_n}{h}$  oder  $\nu_n = -\frac{2E_n}{h}$  bekommen muß, je nachdem  $n$  als die Hälfte einer ganzen Zahl oder immer ganzzahlig auftritt. Im zweiten Falle hat man

$$\frac{1}{2} h \nu_n = -E_n,$$

d. h. der Energiestufe entspricht ein halbes Quant.

Es ist vielleicht hier nicht überflüssig zu bemerken, daß in der Produktbildung:  $\psi = \chi_0(r) e^{in\varphi} f_0(z)$ ,  $f_0(z)$  eine komplexe Funktion der reellen Koordinate  $z$  ist, und daß diese Funktion in Verbindung mit den zwei andern Faktoren dafür Sorge zu tragen hat, daß der reelle Teil von  $\psi$  niemals kleiner als 1 wird. Die genannten Nullpunkte des reellen Teils von  $e^{in\varphi}$  sind also nicht Nullpunkte von  $\psi$ .

Die Bedeutung des ersten Teils unserer Untersuchung liegt besonders daran, daß wir durch zweckmäßige Koordinatenwahl und durch die Annahme beweglicher Ladungen im Inneren oder auf der Oberfläche der Elektronen nicht nur die mit der Erfahrung stimmenden Energiestufen oder stabilen Bahnen erhalten haben, sondern gleichzeitig auch die sich daran knüpfenden Strahlungsfrequenzen der von der unendlich weiten Ferne auf diesen Bahnen angelangten Elektronen. Dadurch haben wir für spezielle Fälle die Verbindung der beiden oben erwähnten Quantenbedingungen gefunden.

Nun lag es nahe, die mit den Energiedifferenzen  $E_m - E_n$  verbundene Strahlungsfrequenz, für  $m > n$ ,  $m \neq \infty$  oder gar nicht sehr groß, durch Differenz der respektiven Schwingungszahlen wie in der Theorie der Schwebungen anzugeben. Ob-

gleich Wellenfrequenzen, die ihren Grund in Interferenzen oder Schwebungen haben, auch in den Erscheinungen elektromagnetischer Schwingungen vorkommen können, wenigstens in gewissen Gebieten langsamer Schwingungen, so scheint doch eine genauere Untersuchung zu zeigen, daß eine Formulierung auf dieser Grundlage nicht in befriedigender Weise die Tatsachen der Spektrallinien im allgemeinen oder des Wasserstoffes im besonderen darstellen kann.

Auch betreffs der Natur des Einwirkens der periodischen Funktion  $e^{in\varphi}$  (oder  $e^{in\theta}$ ) auf die Ladung des Elektrons dürfen wir die erhaltene Lösung nur als einen Fingerzeig ansehen.

Wir haben uns deswegen einer näheren Betrachtung der beweglichen Ladung als *Flächenladung* zuwenden müssen.

Die erste Arbeit, die sich mit elektrischen Oszillationen beschäftigte, ist die William Thomsons (Lord Kelvins) aus dem Jahre 1853. Mit Benutzung einer ähnlichen Methode wie die von ihm aufgenommene, haben wir die Bewegung der Flächenladung als Strömung zwischen den beiden Hemisphären des Elektrons über den Äquator betrachtet, und diese Strömung durch die Differentialgleichungen

$$s = -\frac{dq}{dt} \quad \text{und} \quad \frac{d^2 q}{dt^2} + 2\beta \frac{dq}{dt} + V = 0$$

dargestellt, wo  $q$  als Ladungsüberschuß der einen Hemisphäre,  $2\beta$  als Stromhemmung und  $V$  als Spannungsabfall bezeichnet wurde. Mit dem Ansatz  $V = q(\beta^2 + k^2 \epsilon_{mn}^2)$ , wo  $k$  eine Konstante und  $\epsilon_{mn}$  die Energiedifferenz zwischen der  $m$ -Bahn und der  $n$ -Bahn angibt, haben wir diese Differentialgleichungen weiter behandelt und integriert, und daraus gefunden:

$$s = q_0 k \epsilon_{mn} \left( 1 + \frac{\beta^2}{k^2 \epsilon_{mn}^2} \right) e^{-\beta t} \sin(2\pi \nu_{mn} t),$$

$$\nu_{mn} = \frac{k \epsilon_{mn}}{2\pi} = \frac{\epsilon_{mn}}{h}, \quad \text{mit} \quad k = \frac{2\pi}{h} = \frac{1}{K},$$

$$h \nu_{mn} = \epsilon_{mn} = E_m - E_n = \frac{2\pi^2 \mu e^4}{h^2} \left( \frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right), \quad m > n,$$

wie in der Bohrschen Theorie.

Der Ausdruck für  $s$  stellt also elektrische Schwingungen dar, unter zeitlicher Dämpfung mit der Dämpfungskonstante  $\beta$ .



Der nächste Schritt betrifft die Angabe dieser Dämpfung und des Amplitudenfaktors  $q_0$ .

Durch Betrachtung der Ansätze

$$\beta^2 + (k \epsilon_{mn})^2 = \frac{V}{q} = p, \quad \frac{1}{2} p^2 = \Phi,$$

$\Phi w$  als  $\Phi$ -Strom, Integration der Gleichung

$$\frac{1}{c^2} \frac{d(\Phi w)}{dt} ds = d\Phi$$

haben wir für langsame Schwingungen  $\beta = \frac{8\pi^2}{2 \cdot 3} \cdot \frac{e^2}{c \mu \lambda^2}$  gefunden, wo  $\mu = \frac{2e^2}{3q c^2}$  die Masse des Elektrons und  $\lambda$  die Wellenlänge der Ausstrahlung bedeutet, während die Dämpfungskonstante für das Abklingen der elektrokinetischen Energie der genannten Schwingung gleich  $\frac{8\pi^2}{3} \cdot \frac{e^2}{c \mu \lambda^2}$  gefunden wurde, in Übereinstimmung mit der Maxwell-Lorentzschen Theorie und dem Bohrschen Korrespondenzprinzip. Für schnelle Schwingungen wurde

$$\beta = \frac{2\pi c}{\lambda} \left\{ \frac{1}{\left(1 - \left(\frac{4\pi e^2}{3\mu c^2 \lambda}\right)^2\right)^{1/4}} - 1 \right\}^{1/2}$$

gefunden.

Durch Betrachtung des Verschiebungsstromes in bezug auf den Äquator des Elektrons wurde  $q_0 = e \left( \frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right)^{1/2}$  gefunden;  $e$  = Ladung des Elektrons.

Durch Diskussion der Erscheinungen auf Grundlage der Theorie der elektromagnetischen Bewegungsgröße wurde die von uns dargestellte Theorie als mit den Tatsachen des Comptoneffektes vereinbar gefunden, indem die Formeln von Compton und Debye auch mit wellentheoretischer Deutung dieser Theorie gemäß angewandt werden können.

Schließlich wurde durch die für schnelle Schwingungen aufgestellte Gleichung für  $\beta$  gezeigt, daß es eine Grenze höchster Schwingungszahl gibt. An dieser Grenze können keine kohärenten Wellenzüge vorkommen, sondern nur „halbe Wellenlängen“. Es gibt also nach der angeführten Theorie einen allmählich (eigentlich Schritt für Schritt) stattfindenden Übergang von wenig gedämpften zu höchst möglich gedämpften Wellen der Strahlung.

Mit Ausnahme der Angabe der kinetischen Energie und der Bewegungsgröße beim Comptoneffekt haben wir in unseren Erörterungen nicht die Relativitätstheorie in Betracht gezogen. Tun wir dies, so erhalten wir die mathematische Beschreibung der feineren Züge der Strahlungserscheinungen, wie diese Erscheinungen in anschaulicher und schöner Weise besonders von Sommerfeld dargestellt worden sind.

Wie aus der gegebenen Darstellung klar hervorgeht, bricht die hier zur Prüfung aufgestellte Theorie mit der Vorstellung, daß die Elektrizität an den Volumelementen des Elektrons haftet, also mit der fundamentalen Voraussetzung der gewöhnlichen Elektronentheorie.<sup>1)</sup> Gewiß kann dies nicht ohne Bedenken geschehen: Es entsteht dadurch eine ganze Reihe schwieriger Fragen, die man in befriedigender Weise zu beantworten suchen muß. Hoffentlich wird sich bei eingehender Betrachtung der möglichen Vorgänge im Elektron und im umgebenden Felde zeigen, daß die vorstehende Theorie, durch die *Erfahrung* geprüft und mathematisch vollständiger (durch Vektoranalysis und Relativitätstheorie) behandelt, zur *Klärung* der sich aufdringenden Fragen beitragen wird. Denn M. Abraham hat gesagt<sup>2)</sup>: „Für eine Theorie ist die Eröberung einer neuen Provinz stets ein Unternehmen, das nur der Erfolg rechtfertigen kann.“

Oslo, den 19. Oktober 1926.

1) M. Abraham, Theorie der Elektrizität 2. S. 142. 1905.

2) A. a. O. S. 21.

(Eingegangen 23. Oktober 1926)

### 3. Untersuchungen über die Gültigkeit der Stokesschen Regel bei Phosphoren; von Ferdinand Schmidt und Wilhelm Zimmermann

(Aus dem radiologischen Institut der Universität Heidelberg)

#### Einleitung

Bekanntlich hat zuerst Stokes eine Regel aufgestellt, die sich auf die Abhängigkeit der Wellenlänge des bei der Fluoreszenz ausgestrahlten Lichtes von der Wellenlänge der erregenden Strahlen bezieht. Die Regel sagt aus, daß das ausgesandte Licht langwelliger ist als das erregende Licht.

Bei den *Erdalkaliphosphoren* hat sich die Regel insofern bei allen Banden bewährt, als nirgends eine Dauer- oder Momentanerregungsstelle einen Gipfel hat, der längerwellig wäre als der zugehörige Bandenschwerpunkt. Allerdings kommen oft Bande und Dauer- oder Momentanerregung sehr nahe, manchmal greifen sie ineinander, niemals aber greifen sie übereinander hinaus.<sup>1)</sup> Die Frage, ob im Falle des Ineinandergreifens eine Verletzung der Stokesschen Regel eintritt, derart, daß die längsten Wellen der Erregungsverteilung die kürzesten der Bande erregen können, ist mehrfach untersucht worden.

Die erste einwandfreie Beobachtung dieser Art hat Hr. Lenard<sup>2)</sup> an der  $\alpha$ -Bande des  $\text{ZnSCu}$ -Phosphors ausgeführt. Die *Momentanerregungsverteilung* dieser Bande geht tief in die Bande hinein, nämlich bis etwa  $550 \mu\mu$  (die grüne Hg-Linie,  $546 \mu\mu$ , erregt noch), während der Schwerpunkt der Bande bei  $515 \mu\mu$  und ihr langwelliger Rand bei etwa  $570 \mu\mu$

1) P. Lenard u. V. Klatt, „Über die Erdalkaliphosphore“, Ann. d. Phys. 15. S. 480. 1904 und P. Lenard, „Lichtemission“, Ann. d. Phys. 31. S. 648 u. Tafel. 1910.

2) P. Lenard, „Ausleuchtung und Tilgung III“, Heidelberger Akad. d. Wiss. A. 8. S. 29, Fußnote 206, 1918.

liegen. „Erregt man diese Bande mit einfarbigem Licht, so leuchtet jedesmal nur derjenige Teil von ihr, welcher langwelliger ist als das erregende Licht.“ Die Beobachtung ist hier besonders erleichtert dadurch, daß *Momentanerregung* benutzt wird, die sowohl sofort anspricht als auch keinerlei vor Wiederholung der Beobachtung erst wieder zu beseitigende Nachwirkung hinterläßt.

Später findet Hr. Gudden<sup>1)</sup> eine Verletzung der Stokes'schen Regel bei der  $\alpha$ -Bande des Bi im CaS und SrS und bei der  $\alpha$ -Bande des Cu im ZnS derart, daß kurzwelligere Teile der Banden als das verwendete einfarbige erregende Licht, das in der Hauptsache wohl der *Dauererregung* dieser Banden zugehört haben mag, ausgesandt werden. Zum gleichen Ergebnis an CaS-Bi  $\alpha$  gelangt auf indirektem Wege Hr. Schmieder<sup>2)</sup>, als er Messungen des Ökonomiekoeffizienten dieses Phosphors bei Erregung mit Licht ausführt. Hr. Schmieder findet, daß im Falle des Ineinandergreifens von Bande und Erregungsverteilung der gemessene Ökonomiekoeffizient stets mit dem aus dem Verhältnis der Lichtquanten des erregenden und emittierten Lichtes folgenden Wert übereinstimmt, was Ungültigkeit der Stokesschen Regel bedeutet.<sup>3)</sup>

Vergleicht man die Untersuchungen Hrn. Lenards mit denen der Herren Gudden und Schmieder, so findet man, daß der Widerspruch in ihren Endergebnissen wahrscheinlich durch die Verschiedenheit der beobachteten Leuchtvorgänge bedingt ist. Hr. Lenard beobachtet im Momentanleuchten die Phosphore, d. h. ihre Momentanzentren<sup>4)</sup>, die beiden anderen Herren im Nachleuchten, d. h. die Dauerzentren der Phosphore. Es scheint also, als ob die Stokessche Regel für die Momentanzentren der Phosphore gilt, für ihre Dauer-

1) B. Gudden, Phys. Ztschr. 24. S. 465—467. 1923.

2) F. Schmieder, Ann. d. Phys. 77. S. 414. 1925.

3) Zur Frage, inwiefern Messungen des Ökonomiekoeffizienten Auskunft über die Gültigkeit oder Ungültigkeit der Stokesschen Regel bei Phosphoren geben können, vgl. P. Lenard, „Ausleuchtung und Tilgung I“, Heidelberger Akad. d. Wiss. A. 5, S. 13 u. 14 und Fußnote 22. Eine wiederholte Darstellung der dort mitgeteilten Gedankengänge gibt F. Schmieder, Ann. d. Phys. 77. S. 413 u. 414. 1925.

4) Über die Unterschiede zwischen den Momentan- und den Dauerzentren vergleiche den Schlußabschnitt dieser Veröffentlichung.

zentren aber nicht gilt. Die vorliegende Untersuchung ergibt eine volle Bestätigung dieser bemerkenswerten Schlußfolgerung.

### Versuchsanordnung

Als Lichtquelle zur Erregung der Phosphore diente eine Quarzquecksilberlampe, die in einem lichtdichten Kasten untergebracht war. An der Vorderwand des Kastens war eine rechteckige Öffnung von 6.3 qcm Fläche angebracht. Vor die Öffnung wurden Lichtfilter gesetzt, die zum Aussondern der einzelnen Spektrallinien der Hg-Lampe dienten. Das Licht der Lampe durchsetzte diese Filter und wurde vermittelt einer großen Glaslinse und eines unter  $45^{\circ}$  zur Horizontalen geneigten Spiegels auf den auf einem elektrisch heizbaren Platinblech liegenden Phosphor geworfen. Das Bandenlicht des Phosphors wurde mit einem Lumineszenz-Spektralphotometer nach Schmidt und Haensch beobachtet.

Zu den Beobachtungen wurden zwei verschiedene Lichtfilter benutzt. Sie waren aus Glas-, Gelatine- und Flüssigkeitsfiltern so zusammengestellt, daß der eine von ihnen nur die blaue Hg-Linie  $435 \mu\mu$ , der andere nur die dunkelgrüne Hg-Linie  $492 \mu\mu$  hindurchließ. Bei jedem der beiden Lichtfilter wurde durch stundenlange photographische Aufnahmen des durchgelassenen Lichtes mit einem Quarzspektralapparat geprüft, ob alles falsche, kürzer- oder längerwellige Licht ausgeschaltet war.

Die Zusammensetzung der benutzten Lichtfilter war die folgende:

$435 \mu\mu^1$ ): Verdünnte Kupferoxydammonlösung + blaues Glas + Kupfersulfatlösung + verdünnte Äskulinlösung.

$492 \mu\mu$ : Verdünnte Kupferoxydammonlösung + dunkelgrüne Gelatine + Kupfersulfatlösung + verdünnte Äskulinlösung.

Die Kupfersulfatlösung diente zur Wegnahme des durch seine Ausleuchtung und Tilgung störenden Ultrarots, die Kupferoxydammonlösung in passender Verdünnung zur Wegnahme der gelbgrünen und roten Quecksilberlinien und die Äskulinlösung in passender Verdünnung zur Wegnahme des Glasultravioletts.

1) Den für diese Hg-Linie passenden Filter geben bereits P. Lenard, „Lichtabsorption“, Heidelberger Akad. d. Wiss. A. 13. S. 67. Tab. IX. 1914 und F. Schmieder, Ann. d. Phys. 77. S. 387. Tab. 1. 1925 an.

### Die Beobachtung des Momentanleuchtens (Fluoreszenz) der Phosphore

Beobachtet wurden die Phosphore  $\text{ZnSCu } \alpha$ ,  $\text{CaSCu } \alpha$  und  $\text{SrSBi } \alpha$ . Zur Erregung der Phosphore wurde die dunkelgrüne Hg-Linie  $492 \mu\mu$  verwendet, die bei den benutzten Phosphoren außerhalb ihrer Dauererregungsverteilung, aber noch innerhalb ihrer Momentanerregungsverteilung liegt. Die Phosphore wurden also durch Licht dieser Wellenlänge nur zum Leuchten während der Erregung (Momentanleuchten, Fluoreszenz) gebracht; Nachleuchten zeigen sie bei dieser Art der Erregung nicht. Natürlich wurde diese Erscheinung sorgfältig geprüft. Jeder Phosphor wurde in verschiedenen Versuchen, zuweilen stundenlang mit dem Lichte der Linie  $492 \mu\mu$  bestrahlt. Darauf wurde das erregende Licht weggenommen und der Phosphor auf dem Heizblech schnell erhitzt. Der Phosphor blieb vollkommen dunkel. Während der Erregung aber zeigte er bei Betrachtung mit dem Spektralphotometer helles Bandenleuchten.

Bei den zu den Versuchen ausgewählten Phosphoren liegt die erregende Wellenlänge  $492 \mu\mu$  innerhalb ihrer Banden<sup>1)</sup>, bei  $\text{ZnSCu } \alpha$  und  $\text{CaSCu } \alpha$  im kurzwelligen Ast der Bande, bei  $\text{SrSBi } \alpha$  im langwelligen Ast der Bande.

Die Ergebnisse der Beobachtungen zeigt die Fig. 1. In ihr ist das im Spektralphotometer erscheinende Spektrum für jeden der untersuchten Phosphore bei zwei verschiedenen Erregungsarten gezeichnet, und zwar erstens, wenn der violette und ultraviolette Teil des Quecksilberspektrums unterhalb  $492 \mu\mu$  zur Erregung benutzt wurde, und zweitens, wenn nur die Linie  $492 \mu\mu$  den Phosphor erregte. Im ersten Falle erscheint die Bande des Phosphors in ihrer gesamten Ausdehnung im Spektrum, im zweiten Falle nur der Teil der Bande, der längerwellig ist als die erregende Linie  $492 \mu\mu$ .

Gegen die letzte Beobachtung könnte eingewendet werden, daß das Auge durch die helle erregende Linie geblendet ist und deshalb den kurzwelligen Teil der Bande nicht sieht. Um eine derartige Täuschung auszuschalten, haben wir den Okularspalt des Spektralphotometers so eingestellt, daß der langwellige Teil der Bande mitsamt der erregenden Linie abgeblendet war; wir haben aber keine Spur einer kurzwelligeren

1) Über die spektralen Lagen dieser Bande vgl. P. Lenard, „Licht-emission“, Ann. d. Phys. 31. S. 667. 1910. Tafel.

Emission des Phosphors bei ausgeruhtem Auge entdecken können. Besonders gut läßt sich diese Beobachtung bei dem  $\text{SrS} \cdot \text{Bi} \alpha$ -Phosphor (vgl. Fig. 1) ausführen, bei dem bei Erregung mit  $492 \mu\mu$  der größte Teil der Bande einschließlich ihrer hellsten Stelle unsichtbar bleibt.

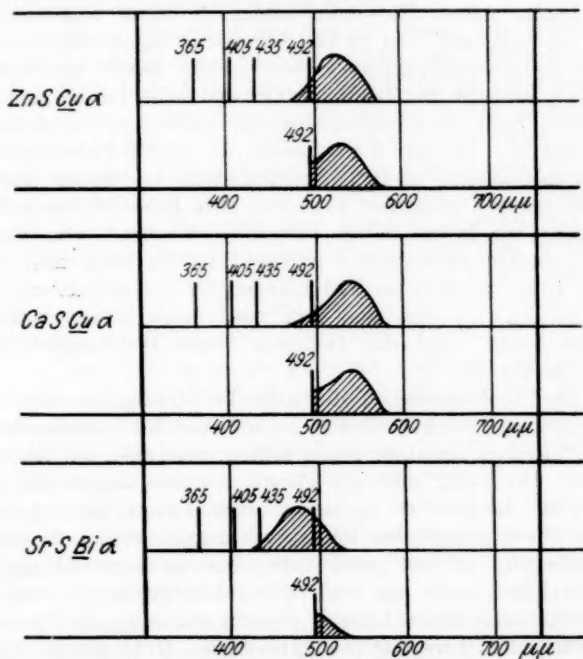


Fig. 1. Die Gültigkeit der Stokesschen Regel beim Momentanleuchten der Phosphore

Zusammenfassend können wir sagen, daß bei Phosphoren im Momentanleuchten die Stokessche Regel in aller Strenge gilt, in Bestätigung der schon eingangs mitgeteilten, an  $\text{ZnS} \cdot \text{Cu} \alpha$  gemachten Beobachtung Hrn. Lenards.<sup>1)</sup>

1) Diese Beobachtung Hrn. Lenards und die oben beschriebenen Ergebnisse an  $\text{ZnS} \cdot \text{Cu} \alpha$ , stehen in einem auffallenden Gegensatz zu einer Beobachtung des Hrn. Gudden, der an demselben Phosphor bei „Momentanerregung“ (vgl. Physik. Ztschr. 24. S. 466, Fig. 1, drittes Bild, 1923), Abweichungen von der Stokesschen Regel angegeben hat.



### Die Beobachtung des Dauerleuchtens der Phosphore

Hier sind in Hinsicht der Stokesschen Regel nur die Phosphore zu verwenden, deren Dauererregungsverteilungen weit in die Banden hineingreifen. Als solche sind bisher bekannt:  $\text{CaSbI } \alpha^1)$ ,  $\text{SrSbI } \alpha^1)$ ,  $\text{SrSag } \beta^2)$  und  $\text{CaSPb } \beta^2)$ . Nur die beiden ersten Phosphore kamen in dieser Untersuchung zur Beobachtung. Der  $\text{SrSag } \beta$ -Phosphor eignet sich, obwohl seine  $d_1$ -Dauererregungsstelle weit in die Bande hineingreift, deshalb schlecht zur Beobachtung, weil seine Bande ganz am violetten Ende des Spektrums liegt und daher dem Auge schlecht sichtbar ist. Die mit der  $\beta$ -Bande des  $\text{CaSPb}$ -Phosphors fast zusammenfallende  $d_0$ -Dauererregungsstelle ist bisher nur in einem einzigen günstigen Falle von Hrn. Hirsch<sup>2)</sup> beobachtet worden; wir selbst haben vergeblich versucht, von neuem einen solchen Bleiphosphor herzustellen. So lange man eben noch nicht die genauen Bedingungen für die Herstellung von Phosphoren mit einzelnen, ganz bestimmten Dauererregungsstellen kennt, wird das Gelingen dieses Bleiphosphors nur rein zufällig sein.

Die Beobachtungen, die über die Gültigkeit oder Ungültigkeit der Stokesschen Regel während des Dauerleuchtens der Phosphore Auskunft geben sollten, geschahen auf folgende Weise: Der völlig unerregte Phosphor wurde längere Zeit mit dem Licht der Linie  $435 \mu\mu$  erregt. Darauf wurde das erregende Licht durch Einschieben lichtabsorbierender Medien in seinen Strahlengang so weit geschwächt, daß die Linie  $435 \mu\mu$  im Spektralphotometer nur noch schwach sichtbar war und als Spektralmarke dienen konnte. Sodann wurde die im Phosphor während der Erregung aufgespeicherte Lichtenergie durch plötzliches starkes Erhitzen ausgetrieben und das dabei erfolgende helle Aufleuchten des Phosphors mit dem Spektralphotometer beobachtet. Dabei zeigte sich, daß der Phosphor Bandenlicht aussandte, das kurzwelliger war als die erregende Linie  $435 \mu\mu$ .

Bei einer zweiten Beobachtungsart wurde der Phosphor auch mit Licht von der Wellenlänge  $435 \mu\mu$  erregt, aber noch während der Erregung der eine Schieber des Okularspalts im

1) P. Lenard, „Lichtemission“, Ann. d. Phys. **31**, S. 667. 1910. Tafel.

2) J. Hirsch, Diss. Heidelberg 1912. S. 31 u. S. 17.



Spektralphotometer so eingestellt, daß er die Bande bis einschließlich der Linie  $435\text{ }\mu\mu$  abbildete. Darauf wurde wie in der ersten Beobachtungsart das erregende Licht weggenommen, ausgetrieben und die Emission des Phosphors beobachtet. Auch hier sahen wir deutlich, daß die Bande über die erregende Linie hinaus zu kürzeren Wellen reichte.

Bei diesen Versuchen, die, wie man sieht, eine Verletzung der Stokesschen Regel ergaben, mußte ganz besonders auf strenge Einfarbigkeit des erregenden Lichtes geachtet werden. Wenn auch die verwendeten Filter, wie auf S. 193 beschrieben, nur die Linie  $435\text{ }\mu\mu$  durchließen, so konnte doch eine geringe Menge falschen, kurzwelligeren Lichtes, das irgendwoher bei den Versuchen auf den Phosphor fiel, bei der notwendigen langen Dauer der Erregung auch Licht des kurzwelligen Teils der Bande zur Aufspeicherung bringen und beim Hitzeausstreuen sichtbar werden lassen. Wie haben daher jeden zu untersuchenden Phosphor vor der endgültigen Beobachtung dem folgenden Untersuchungsverfahren unterworfen.

1. Der völlig unerregte Phosphor wurde im verdunkelten Zimmer auf das Heizblech gestreut und dort im Dunkeln stundenlang liegen gelassen. Darauf wurde er erhitzt und beobachtet. Der Versuch sollte feststellen, ob die *Verdunkelung des Beobachtungsraumes* eine vollständige war.

2. Der zweite Versuch verlief auf gleiche Weise wie unter 1. beschrieben. Die Quecksilberlampe brannte in dem allseitig verschlossenen Kasten. Der Versuch prüfte die *Lichtdichte des Lampenkastens*.

3. Versuchsverlauf wie unter 2. beschrieben. Das Licht der Hg-Lampe durchsetzte aber jetzt die Flüssigkeits- und Glasfilter, die zur Aussonderung der Linie  $435\text{ }\mu\mu$  notwendig waren (vgl. S. 193) und wurde dann durch ein Stück undurchsichtigen Kartons aufgehalten. Der Versuch prüfte die *Lichtdichte des Filteraufbaues*.

Nachdem bei diesen Versuchen keine Spur eines Leuchtens des Phosphors zu sehen war, glaubten wir sicher zu sein, daß alles falsche erregende Licht bei den endgültigen Versuchen ausgeschaltet war.

Während der Erregung mit  $435\text{ }\mu\mu$  bei gewöhnlicher Temperatur des Phosphors war eine Überschreitung der Stokeschen Regel nicht sichtbar. Der Grund hierfür liegt darin,

daß das gleichzeitig mit dem Momentanleuchten vorhandene Dauerleuchten des Phosphors in der Regel viel zu schwach gegenüber dem hellen Momentanleuchten ist, um für das Auge wahrnehmbar zu sein. Nur durch Hitze austreiben kann es auch in diesem Falle sichtbar gemacht werden.

Die Beobachtungen waren am besten an  $\text{CaSb}\alpha$  ausführbar. Aber auch bei  $\text{SrSb}\alpha$  glauben wir eine Überschreitung der Stokesschen Regel beim Dauerleuchten bemerkt zu haben, nur konnten wir die Beobachtung an diesem Phosphor nicht mit der gleichen Sicherheit ausführen, wie an  $\text{CaSb}\alpha$ , weil die erregende Wellenlänge  $435\mu$  weit am kurzwelligen Ende der  $\text{SrSb}\alpha$ -Bande liegt und deshalb das Überlappungsgebiet der Bande nur sehr schmal ist.

Wir haben zusammenfassend das Ergebnis, daß während des Nachleuchtens der Phosphore die Stokessche Regel überschritten wird in Übereinstimmung mit den eingangs erwähnten Beobachtungen des Hrn. Gudden.

#### Deutung der Ergebnisse

Das Hauptergebnis dieser Untersuchung liegt in der sicheren Feststellung der Tatsache, daß die Phosphore im Momentanleuchten und im Dauerleuchten sich grundverschieden in Hinsicht der Stokesschen Regel verhalten. Man wird nicht fehlgehen, die Erklärung für dieses verschiedene Verhalten in der Verschiedenartigkeit der Phosphoreszenzzentren bei beiden Prozessen zu suchen. Für die Verschiedenartigkeit der Momentan- und der Dauerzentren sind mehrfache Nachweise vorhanden. So besitzen für dieselbe Bande die Momentanzentren eine ganz andere Erregungsverteilung<sup>1)</sup> wie die Dauerzentren; beide Zentrenarten verhalten sich grundverschieden gegenüber Temperatureinflüssen<sup>2)</sup>; die Momentanzentren benötigen zu ihrer Ausbildung viel mehr Metall<sup>3)</sup> als die Dauerzentren usw. Nach der bewährten Lenardschen lichtelektrischen Theorie der Phosphoreszenz wird in den Momentanzentren das vom leuchtfähigen Atom oder Molekül während der Erregung abgetrennte Elektron augenblicklich

1) P. Lenard, „Lichtemission“, Ann. d. Phys. **31**. S. 647. 1910.

2) P. Lenard, a. a. O. S. 663 u. 671.

3) J. Hirsch, Diss. Heidelberg 1912 u. P. Lenard u. W. Hauber, „Abklingen“, Heidelberger Akad. d. Wiss. A. 12. S. 37f. 1912.

wieder zu diesem zurückkehren und Leuchten hervorrufen, in den Dauerzentren dagegen kann es eine Zeitlang von einem Nachbaratom festgehalten werden und dann erst zurückkehren. Im Momentanprozeß wird daher das Elektron keine Energie aus der Umgebung des leuchtfähigen Atoms oder Moleküls aufnehmen und mit höchstens der gleichen, niemals aber mit einer größeren Energie zurückkehren können als es bei der Erregung aufgenommen hat, was Gültigkeit der Stokesschen Regel bedeutet. Beim Dauerprozeß verhält sich die Sache anders. Hier entfernt sich das Elektron weit von seinem Atom oder Molekül, dringt in die Kraftfelder der Nachbaratome ein, kann dort Energie aufnehmen und schließlich mit einem Überschuß an Energie zu seinem Mutteratom oder -molekül zurückkehren, was Ungültigkeit der Stokesschen Regel bedeutet. Der Überschuß an Energie des rückkehrenden Elektrons stammt dabei zweifellos aus dem Wärmeinhalt des Zentreninnern. Man kann sogar in Übereinstimmung mit den Anschauungen Hrn. Lenards<sup>1)</sup> vom „thermischen Überschuß“ annehmen, daß nicht allein der Mehrbetrag an Energie, sondern die gesamte Energie zur Lichtemission dem Wärmeinhalt der Phosphoreszenzzentren entnommen wird. Dann führen aber unsere Ergebnisse über die Gültigkeit der Stokesschen Regel zu dem Schluß, daß die Energie zur Lichtemission der Phosphore im Momentanleuchten (Fluoreszenz) von der absorbierten Lichtenergie stammt, im Dauerleuchten dagegen aus dem Wärmeinhalt der Zentren entnommen wird.

Eine von dieser Anschauung abweichende Ansicht vertreten neuerdings die Herren Valentiner und Rößinger.<sup>2)</sup> Sie halten es für wahrscheinlich, daß die bei der Erregung absorbierte Energie auch den Mehrbetrag an Energie aufbringt, der für die Aussendung des antistokesschen Teils einer Fluoreszenzbande nötig ist. Sie schließen dies aus ihrem an Fluoreszeinlösungen erhaltenen Ergebnis, daß der Ökonomiekoeffizient stark abfällt, wenn Teile des erregten Fluoreszenzspektrums kurzwelliger sind als das erregende Licht. Sie halten jedoch die Messungen der genannten Herren, die zu diesem Ergebnis führten, nicht für so sicher ausgeführt, um

1) P. Lenard, „Ausleuchtung und Tilgung I“, Heidelberger Akad. d. Wiss. A. 5. S. 11. 1917.

2) S. Valentiner u. M. Rößinger, Ztschr. f. Phys. 36. S. 81 f. 1926.

als Grundlage zur Aufstellung einer neuen Hypothese über die Energieverhältnisse bei der Absorption und Emission zu dienen. Was gegen die Ausführung ihrer Messungen des Ökonomiekoeffizienten geltend gemacht werden kann, ist in der Hauptsache dies, daß sie keine Trennung der erregenden Absorption von der Gesamtabsorption versuchen, sondern im Gegenteil von vornherein beide Begriffe gleichsetzen.<sup>1)</sup> Der schließlich erhaltene Ökonomiekoeffizient hat demgemäß lediglich summarische Bedeutung, vermag aber über die Energieverhältnisse bei den Elementarprozessen der Absorption und Emission keinen Aufschluß zu geben. Eines der wichtigsten Ergebnisse der in der Einleitung erwähnten Untersuchung Hrn. Schmieders ist die Unabhängigkeit des Ökonomiekoeffizienten der Phosphoreszenz davon, ob die erregende Wellenlänge einer Dauererregungsstelle angehört oder nicht. Ein Ökonomiekoeffizient der Phosphoreszenz im Sinne der Herren Valentiner und Rößinger dagegen würde ansteigen bzw. absinken, je nachdem das verwendete Licht mehr oder weniger gut erregend wirkt, und zwar um so ausgeprägter, je kleiner die erregende Absorption im Verhältnis zur Gesamtabsorption ist. Der Widerspruch in den beiden Ergebnissen ist als Hinweis darauf aufzufassen, daß erregende Absorption und Gesamtabsorption auch im Falle fluoreszierender Lösung nicht identische Begriffe sind und daß es erforderlich ist, die beiden Absorptionen erst zu trennen, bevor man an die Messung eines Ökonomiekoeffizienten herangehen kann. Die Trennungsnotwendigkeit liegt schon deshalb auf der Hand, weil jede fluoreszierende Lösung leicht auch absorbierende Moleküle enthalten kann, die an der Fluoreszenz gar nicht beteiligt sind.

Heidelberg, im Oktober 1926.

---

1) Die in der Arbeit gegebene Begründung dieser Annahme erscheint uns gänzlich unzureichend.

(Eingegangen 28. Oktober 1926)

---

#### 4. *Durchgang von Wasserstoff durch Metalle:* *von G. Borelius und Sven Lindblom*

##### 1. Einleitung

Es ist seit etwa 60 Jahren wohl bekannt, daß Wasserstoff von gewisse Metallen aufgenommen wird und durch sie diffundieren kann, und die Sache ist der Gegenstand einer großen Zahl von Untersuchungen gewesen. Für die älteren dieser Untersuchungen gibt es gute Übersichten in Winkelmanns Handbuch der Physik und Müller-Pouillet's Lehrbuch der Physik. Die Untersuchungen, die die wichtigsten quantitativen Resultate gegeben haben, werden wir in den folgenden Abschnitten angeben.

Man weiß aus diesen Untersuchungen einerseits, daß Pd, Pt, Fe, Ni und Cu bei hohen Temperaturen Wasserstoff durchdiffundieren lassen. Die Diffusion nimmt aber mit abnehmender Temperatur schnell ab, und man hat sie mit Ausnahme von Pd, das in seine Beziehungen zu dem Wasserstoff wie bekannt eine Sonderstellung einnimmt, im allgemeinen nicht unter 300° verfolgen können. Quantitative Gesetzmäßigkeiten dieses Wasserstoffdurchgangs sind nur für Pt oberhalb etwa 600° und für Pd bekannt. Andererseits weiß man aber auch, daß elektrolytisch oder chemisch ausgeschiedener Wasserstoff auch bei Zimmertemperatur durch Metalle diffundieren kann, man hat im Inneren von Eisenrohren, deren Außenseite bei Elektrolyse von Säure oder Kalilauge als Kathode gedient hat, Wasserstoffdrucke von 10 Atmosphären erreicht. Die quantitativen Gesetze dieses elektrolytischen Wasserstoffdurchgangs und seine Beziehungen zu den Gasdurchgang bei hohen Temperaturen sind aber noch wenig aufgeklärt worden.

Wir haben nun bei unseren Messungen versucht, die Kenntnis der quantitativen Gesetzmäßigkeiten des Wasserstoffdurchgangs nach verschiedenen Richtungen hin zu erweitern. Besonders haben wir die Messungen am Durchgange des Gases

auf möglichst tiefe Temperaturen, die elektrolytischen Messungen auf möglichst hohe Temperaturen auszudehnen versucht, um Beziehungen dieser Erscheinungen aufzusuchen.

Die Untersuchung hat gleichzeitig auch einen technischen Zweck verfolgt. In den neuen Kältemaschinen nach dem System Platen-Munters wird Wasserstoff unter ziemlich hohem Drucke eingeschlossen und es fragte sich, ob mit der Zeit erhebliche Wasserstoffmengen entweichen konnten. Die vorliegenden Messungen zeigen aber, daß keine Gefahr dieser Art vorhanden ist. Wir haben berechnen können<sup>1)</sup>, daß eine solche Maschine, auch wenn sie ununterbrochen unter ungünstigeren Verhältnissen getrieben werden sollte, als die in Wirklichkeit vorkommenden, erst nach mehr als 180 Jahren eine Vermehrung seines Wasserstoffvorrats nötig haben sollte. Die Untersuchung ist von den Herstellern der genannten Kältemaschinen A. B. Elektrolux ökonomisch unterstützt worden.

## 2. Material und experimentelle Anordnungen

Der Wasserstoffdurchgang ist an einseitig geschlossenen Rohren gemessen worden. Die meisten Rohre hatten einen Durchmesser von etwa 1 cm und eine ursprüngliche Wandstärke von etwa 1,5 mm. Sie wurden einseitig mit einem eingeschweissten Pfropfen geschlossen, und wurden meistens in der Nähe des geschlossenen Endes auf eine Länge von 100 mm mehr oder weniger abgedreht. Der hauptsächliche Wasserstoffdurchgang geschah an diesen Stellen verminderter Wandstärke und der Durchgang durch die dickeren Teile kamen nur als Korrekturen in Betracht.

Die Eisenrohre waren von den Werken bei Storfors erhalten. Sie hielten teils 0,18 teils 0,30 Proz. C, und von jeder Art hatten wir zum Vergleich blankgezogene, angelassene und in verschiedener Weise geglühte Röhren. Die meisten Messungen sind jedoch an beinahe kohlefreien Röhren ausgeführt worden, die wir aus dem ursprünglichen durch anhaltende Wasserstoffdiffusion bei Temperaturen um 900° C erhielten. Die Röhren werden dabei außer von Kohle auch von einem großen Teile seines Gehalts an Schwefel (vielleicht auch von

<sup>1)</sup> G. Borelius u. S. Lindblom, Teknisk Tidskrift 56. H. 24. S. 41. 1926.

Phosphor) befreit.<sup>1)</sup> Die Nickelrohre waren aus Reinnickel der Berndörfer Metallwarenfabrik. Die Monelmetallrohre enthalten nach Angabe der Hersteller, International Nickel Co., 67 Proz. Ni, 28 Proz. Cu und 5 Proz. Fe, Mn und andere Metalle. Dazu untersuchten wir noch ein dünnes und dünnwandiges Palladium-Platinrohr (80 Proz. Pd, 20 Proz. Pt) von Heraeus in Hanau, von der Art, wie sie zur Regenerierung von Röntgenröhren oft benutzt werden.

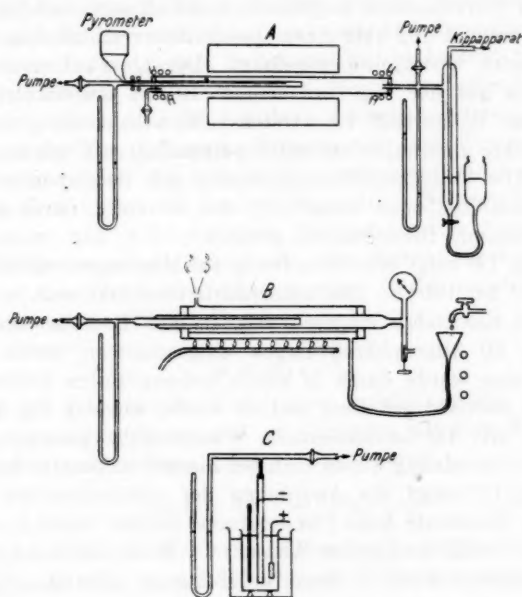


Fig. 1

Es wurden drei mehr wesentlich verschiedene experimentelle Anordnungen benutzt (Fig. 1 A, B und C). Wegen des zeitraubenden Charakters der meisten Messungen wurden aber von jeder zwei oder mehrere Exemplare benutzt.

Die Anordnung Fig. 1 A diente Messungen bei hohen Temperaturen und kleinen Drucken unterhalb oder bei Atmo-

1) G. Charpy u. S. Bonnerot, Compt. rend. 156. S. 394. 1913.



sphärendruck. Das Innere des Metallrohrs war mit einem Manometer in Verbindung und konnte mit einer guten Ölpumpe evakuiert werden. Die Temperaturmessung geschah mit einem im Innern des Rohres angebrachten Pt-PtRh-Thermoelemente. Das Metallrohr was auswendig von einem Quarz- oder Pythagorasrohr umgeben, zu dem das Gas zugeführt wurde, und das durch einen elektrischen Röhrenofen geheizt wurde. Der Wasserstoff wurde aus Zink und verdünnter Schwefelsäure hergestellt, mit Kalilauge und Schwefelsäure gereinigt und über einen Quecksilberschluß dem vorher evakuierten Quarzrohre zugeführt. Der Quecksilberschluß war, wie aus der Fig. 1 zu ersehen ist, so eingerichtet, daß er neuen Wasserstoff hinzutreten ließ, sobald der Druck im Quarzrohre unterhalb eines beliebigen einstellbaren Werts hinunterging. Die Vakuumdichtungen wurden mit Bergmannkitt oder Chatterton-Compound ausgeführt, und wo nötig, durch wasserdurchfließende Bleischläuche gekühlt.

Fig. 1B zeigt eine Anordnung für Messungen mit höheren Drucken bei 100° C. Das untersuchte Eisenrohr war in einem weiteren Eisenrohre eingeschweisst, in dem Bombenwasserstoff bis zu 20 Atmosphären Druck eingeschlossen wurde. Die Temperatur wurde durch in einem äußeren Rohre kochendem Wasser konstant gehalten, und es wurde, wie aus Fig. 1B zu ersehen ist, für kontinuierliche Wasserzufuhr gesorgt. Eine ähnliche Anordnung wurde auch bei Zimmertemperatur benutzt.

Fig. 1C zeigt die Anordnung der elektrolytischen Messungen. Konstante hohe Temperaturen wurden durch in einem äußeren Gefäße kochendem Wasser oder Methylalkohol erreicht. Als Elektrolyt wurde 2 Proz. NaOH-Lösung benutzt.

### 3. Abhängigkeit von der Temperatur bei konstantem Druck

Aus früheren Messungen kennen wir die Temperaturabhängigkeit des Wasserstoffdurchgangs nur in einem einzigen Falle, nämlich für Platin zwischen etwa 600 und 1200° C. Richardson, Nicol und Parnell fanden hier die Temperaturabhängigkeit durch einen Faktor  $e^{-b/T}$  ( $b$  eine Konstante,  $T$  die absolute Temperatur) bestimmt. Sie fügten zwar aus theoretischen Gründen noch einen Faktor  $T^{1/2}$  hinzu. Teils wegen der Unsicherheit der Theorie, teils um die Schwierig-



keiten eines solchen Faktors neben dem ganz dominierenden  $e^{-b/T}$  festzustellen, wollen wir bei der Wiedergabe ihrer Meßresultate im folgenden lieber den Faktor  $T^{1/2}$  fortlassen, und den unter dieser Voraussetzung berechneten Wert  $b = 9700$  angeben.

Wir haben nun bei 1 Atm. äußeren Wasserstoffdrucks an Eisen, Nickel, Monelmetall und Palladiumplatin die durchtretenden Gasmengen von etwa 600° oder 700° C hinab bis zu Temperaturen, wo sie sehr klein wurden, gemessen. Das untersuchte Rohr wurde dabei evakuiert, und dann die Drucksteigerung in geeigneten Zeitintervallen beobachtet und auf den Innendruck Null extrapoliert (Fig. 4 des nächsten Abschnitts gibt ein Beispiel der dazu dienenden Kurven). Nach Aufmessung der Volumina, Dimensionen und Temperaturen der verschiedenen Apparateile wurde hieraus die Wasserstoffmasse  $m$  in Gramm, die beim Innendruck Null pro Quadratcentimeter und Sekunde einer Metallwand von 1 cm Dicke hindurchtreten würde, berechnet. Die Berechnungsweise wird in dem Abschnitt 7 besprochen werden. In den meisten Fällen gilt nun wie bei Pt die Beziehung

$$(1) \quad m = A \cdot e^{-\frac{b}{T}},$$

wo  $A$  in unbekannter Weise aber verhältnismäßig schwach temperaturabhängig ist und im folgenden als eine Konstante behandelt werden kann. Aus (1) folgt weiter

$$(2) \quad \log m = \log A - b \log e \cdot \frac{1}{T}$$

und die Kurven für Atmosphärendruck werden in einem Diagramme (Fig. 2), wo  $\log m$  gegen  $1/T$  aufgetragen wird, in weiten Temperaturgebieten zu geraden Linien.

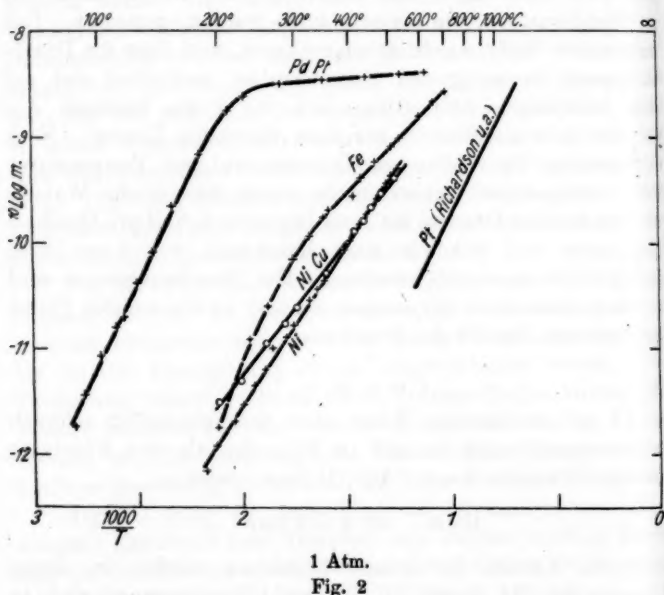
Aus den Kurven finden wir die folgenden Werte der Konstanten  $A$  [in g · cm/qcm · sec bei Atmosphärendruck] und  $b$ :

	$A \cdot 10^6$	$b$
Eisen . . . . .	0,40	4700
Monelmetall . . . . .	0,72	5800
Nickel . . . . .	3,5	6900
Platin (Richardson u. a.) . .	3,2	9700
Palladiumplatin unter 200° .	1 000 000	9600
„ über 200° .	0,06	400

Die Sonderstellung des Palladiums kommt hier deutlich zum Vorschein.

Betreffend den Untersuchungen der verschiedenen Metalle ist noch folgendes hervorzuheben:

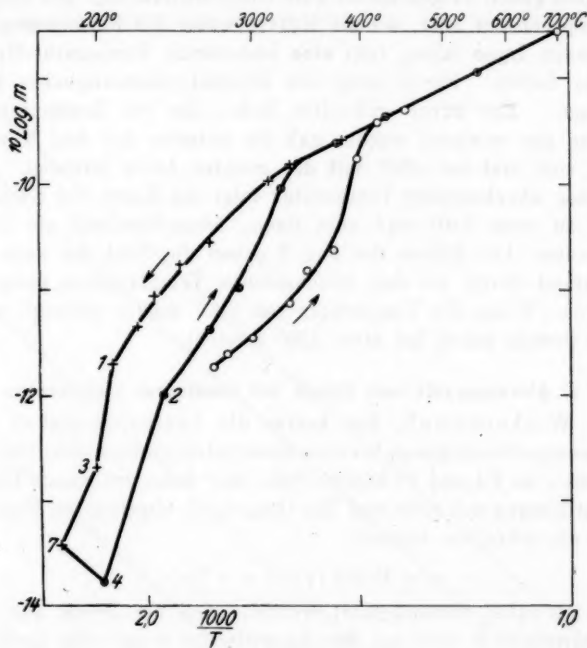
Palladiumplatin. Die verschiedenen Temperaturgebiete wurden zu verschiedenen Zeiten wiederholt durchgemessen und die dabei erhaltenen Kurven waren alle der in der Fig. 2



ingezeichneten parallel, lagen aber mehr oder weniger unterhalb derselben bis zu einer Einheit im logarithmischen Diagramme. Die Sache kann so gedeutet werden, daß in allen diesen Fällen nur ein Bruchteil, in einem Falle nur  $\frac{1}{10}$  der Röhrenoberfläche durchlässig gewesen ist. Ramsay<sup>1)</sup> hat früher ähnliche Erfahrungen gemacht und dieselben Quecksilberbelegen zugeschrieben, die von Dämpfen aus dem Manometer herrühren sollten, und die durch Ausglühen wieder

1) W. Ramsay, Phil. mag. 38. S. 206. 1894.

entfernt werden konnten. Unsere Erfahrungen stehen dieser Deutung nicht entgegen. Die Kurve der Fig. 2 wurde mit einem neuen Rohrstück aufgenommen und unter solchen Bedingungen, daß der Wasserstoffstrom die ganze Zeit dem Hineindiffundieren der Quecksilberdämpfe im Rohre entgegenwirkte.



Eisen. 1 Atm.

Fig. 3

Monelmetall. Messungen bei zu- und abnehmender Temperatur gaben gut übereinstimmende Werte. Alle erhaltenen Werte sind in der Fig. 2 eingezeichnet.

Nickel. Zwei Rohrstücke mit den Wandstärken 0,7 und 1,0 mm bei der Abdrehung gaben sowohl bei steigenden wie fallenden Temperaturen  $m$ -Werte in gutem Anschluß an die in der Fig. 2 gezogenen Grade. Nur die Messungen an dem dickeren Rohre sind in der Figur angegeben.

Eisen. Wegen der entkohlenden Wirkung des Wasserstoffs wurden bei hohen Temperaturen konstante Verhältnisse erst nach weitgehender Entkohlung erreicht. Danach zeigte sich aber oberhalb etwa 400° ebenso gute Reproduzierbarkeit wie bei Nickel oder Monelmetall und auch verschiedene Eisenröhren gaben ausgezeichnet gute Übereinstimmung. Bei tieferen Temperaturen aber, wo die Kurven unter die Fortsetzung der geraden Linie fallen, tritt eine bedeutende Temperatur-Hysteresis hervor. Fig. 3 zeigt ein Beispiel diesbezüglicher Messungen. Ein zuvor entkohltes Rohr, das von Zimmertemperatur aus erwärmt wurde, gab die unterste der drei Kurven, die sich erst bei 400° mit der geraden Linie vereinigt. Mit wieder abnehmender Temperatur folgt die Kurve der Geraden bis zu etwa 320° und geht dann, besonders steil um 200°, hinunter. Die Ziffern der Fig. 3 geben die Zahl der Tage an, während deren bei den verschiedenen Temperaturen gewartet wurde. Wenn die Temperatur von 200° wieder ansteigt, wird die Gerade schon bei etwa 320° erreicht.

#### 4. Abhängigkeit vom Druck bei konstanter Temperatur

Winkelmann<sup>1)</sup>, der die Druckabhängigkeit des Wasserstoffdurchgangs bei konstanten (nicht gemessenen) Temperaturen an Pd und Pt unter fand dabei genügende Übereinstimmung mit einer von theoretisch abgeleiteten Formel, die wir schreiben können

$$(3) \quad m = \text{Konst} (\sqrt{p} + \sqrt{a}).$$

Es ist dabei vorausgesetzt worden, daß der Druck auf der Eintrittsseite  $p$  und auf der Austrittsseite 0 ist. Die Größe  $a$  war bei Pt ganz klein. Richardson, Nicol und Parnell<sup>2)</sup>, die bei der schon erwähnten Untersuchung auch die Druckabhängigkeit untersuchten, fanden innerhalb der Versuchsfehler einfach

$$(4) \quad m = \text{Konst} \sqrt{p},$$

d. h. daß  $a$  in der Winkelmansschen Formel gleich Null sein sollte, wenn auch die Messungen, wie Winkelmann

1) A. Winkelmann, Ann d Phys. 6. S. 104. 1901; 8. S. 388 1902.

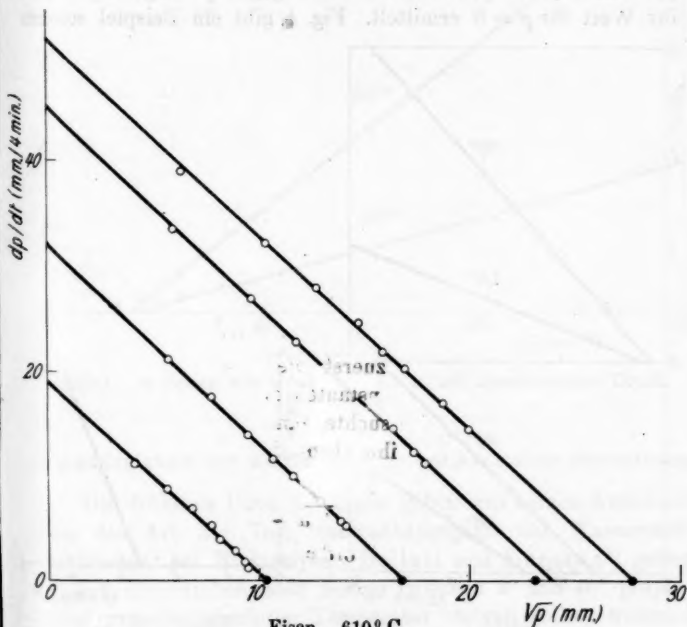
2) O. W. Richardson, J. Nicol u. P. Parnell, Phil. Mag. 8. S. 1. 1904.

später hervorgehoben hat<sup>1)</sup>, mit einem kleinen positiven Wert von  $a$  noch besser befriedigt werden.

Unsere Messungen genügen nun am besten einer empirischen Formel

$$(5) \quad m = \text{Konst} (\sqrt{p} - \sqrt{p_i})$$

wo  $p_i$  ein Schwellenwert des Druckes ist, der sich mit der



Eisen. 610° C.

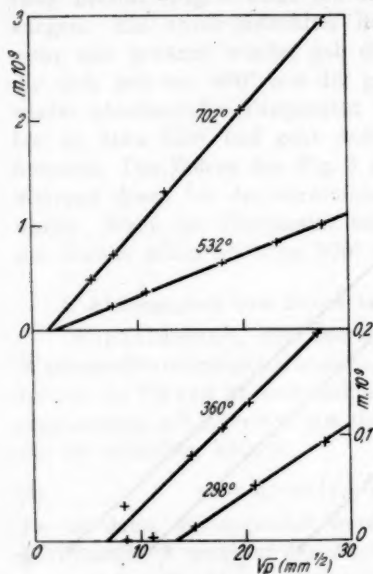
Fig. 4

Temperatur ändert, und deren Natur später diskutiert werden soll. Für große Werte von  $p:p_i$  nähert sich diese Formel der Richardsonschen, für mäßig große der Winkelmannschen, von der sie aber für  $p$  wenig größer als  $p_i$  abweicht. Für  $p$  nahe gleich oder kleiner als  $p_i$  gilt die Formel nicht mehr gut.  $m$  geht nicht scharf gegen Null und es treten auch

1) A. Winkelmann, Ann. d. Phys. 19. S. 1045. 1906.

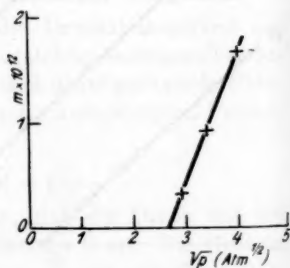
allerlei Hysterisiserscheinungen auf, weshalb wir auf eine formelmäßige Darstellung verzichten müssen.

Bei der Prüfung der Druckabhängigkeit wurde im allgemeinen an der Außenseite des Rohres ein konstanter Druck gehalten, während das Innere evakuiert wurde und dann der Druck zu bestimmten Zeiten abgelesen. Die Drucksteigerung pro Zeiteinheit  $dp/dt$  wurde dann gegen  $p$  aufgetragen und ihr Wert für  $p = 0$  ermittelt. Fig. 4 gibt ein Beispiel solcher



Eisen.

Fig. 5



Eisen. 100° C.

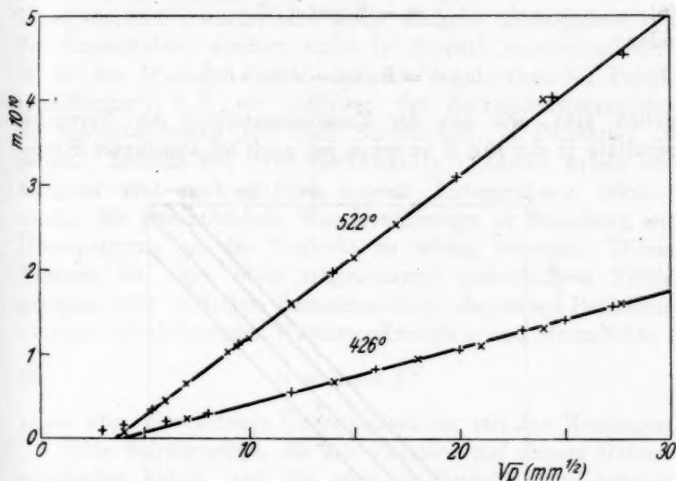
Fig. 6

Kurven. Die gemessenen Außendrucke sind an der Abszissenachse vermerkt worden.

Die Figg. 5 und 6 geben  $m$  als Funktion der Wurzel aus dem Außendrucke. Sie zeigen die angenäherte Gültigkeit der Formel und geben die folgenden Schwellenwerte:

Entkohltcs Eisen	bei 702°	$p_i$ etwa 0,0012 Atm.
"	532°	0,007
"	360°	0,07
"	298°	0,25
Eisen mit 0,30 Proz. C	100°	8

Auch bei Nickel fanden wir, wie die Fig. 7 zeigt, die Gleichung (5) gut bestätigt.



Nickel. + Serien mit abnehmendem, x mit zunehmendem Druck.

Fig. 7

##### 5. Abhängigkeit von der Temperatur bei konstanter Stromdichte

Die früheren Untersuchungen geben uns keinen Aufschluß über die Art der Temperaturabhängigkeit des Wasserstoffdurchgangs, bei Elektrolyse. Bellati und Lussana<sup>1)</sup> geben an, daß die durchtretende Menge zwischen  $9^\circ$  und  $40^\circ$  proportional mit der absoluten Temperatur steigen sollte, während Winkelmann<sup>2)</sup> findet, daß sie jedenfalls schneller als mit der 5. Potenz der Temperatur ansteigt.

Unsere Messungen an einem entkohlten Eisenrohre mit vier verschiedenen Stromstärken bei drei Temperaturen (Zimmertemperatur  $60^\circ$  und  $97^\circ$ ) gaben indessen das einfache Resultat, daß die Temperaturabhängigkeit bei konstanter Stromdichte dieselbe ist wie die Temperaturabhängigkeit bei konstantem

1) M. Bellati u. S. Lussana, Fortschr. d. Phys. 1. S. 371. 1891.

2) A. Winkelmann, Ann. d. Phys. 17. S. 591. 1905.

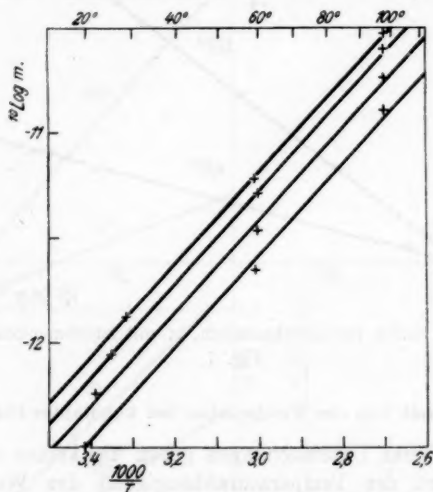
Drucke und hohen Temperaturen. Ähnliche Gleichungen wie (1) und (2)

$$(6) \quad m = \text{Konst} e^{-\frac{b}{T}}$$

oder

$$(7) \quad \log m = \text{Konst} - b \log e \cdot \frac{1}{T}$$

gelten also, wie aus der Zusammenstellung der Versuchsergebnisse in der Fig. 8 zu sehen ist, auch bei konstanter Strom-



Eisen. Elektrolyse bei 0,0075, 0,015, 0,030 und 0,045 Amp./cm<sup>2</sup>.

Fig. 8

dichte. Die Größe  $b$  ist dabei innerhalb der Versuchsfehler gleich der bei hohen Temperaturen an ähnlichen Röhren gefundene. Die Neigung der Geraden der Fig. 7 gibt  $b = 4550$ , während im Abschnitt 3 auf Grund der Messungen bei hohen Temperaturen  $b$  zu 4700 angegeben wurde.

#### 6. Abhängigkeit von der Stromdichte bei konstanter Temperatur

Bellati und Lussana und später Winkelmann haben die Abhängigkeit der bei Elektrolyse durchtretenden Wasserdampfmenge von der Stromstärke untersucht, ohne jedoch eine



formelmäßige Beziehung dieser Größen angeben zu können. Winkelmann findet, daß die durchtretende Menge mit der Stromstärke wächst, aber langsamer als proportional derselben. Winkelmann erwartet aber keine einfache Abhängigkeit von der Stromdichte, sondern sucht in ziemlich unverständlicher Weise den Wasserstoffdurchgang mit der „wirksamen Potentialdifferenz“, d. h. die Differenz der Elektrodenspannungen bei Stromdurchgang und nach Strombruch, in Beziehung zu setzen. Neulich hat dann Bodenstein<sup>1)</sup>, dessen Arbeit uns übrigens erst nach Schluß unserer Untersuchung bekannt wurde, die durchtretende Wasserstoffmenge in Beziehung zur Überspannung an der Kathode zu setzen versucht. Dieser Versuch ist zwar ohne allgemeineren quantitativen Erfolg gewesen, eine in diesem Zusammenhange abgeleitete Beziehung zwischen durchtretender Wasserstoffmenge  $m$  und Stromdichte  $I$

$$(8) \quad m = \text{Konst} \sqrt{I}$$

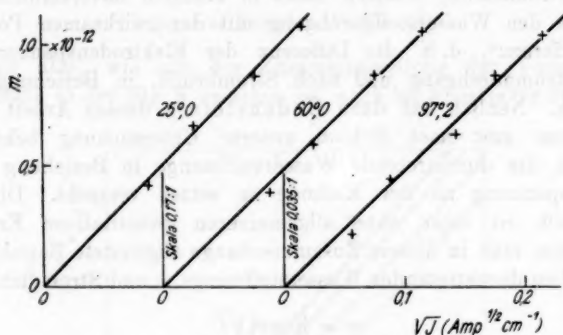
zeigte aber hinreichende Übereinstimmung mit den Messungen.

Eine Schwierigkeit, die alle Forscher auf diesem Gebiete empfunden haben, und die wohl die Ursache dazu gewesen ist, daß die Abhängigkeit von Temperatur und Stromdichte nicht früher gefunden ist, ist die zeitliche Veränderlichkeit der Erscheinungen, die durch chemische Änderungen an der Kathodenoberfläche, vielleicht auch durch Änderungen im Innern des Metalles beim Wasserstoffdurchgang hervorgerufen werden. Dazu kommt, daß die Diffusion bei Zimmertemperatur erst mehrere Stunden oder Tage nach einer Änderung der Stromstärke stationär wird. Natürlich sind auch wir diesen Schwierigkeiten begegnet, und es ist notwendig gewesen, Versuchsreihen mit abwechselnd zu- und abnehmenden Stromstärken über mehrere Wochen auszudehnen, um aus ihnen eine Einzelreihe mit hinreichender Übereinstimmung der zu verschiedenen Zeiten erhaltenen Werte bei denselben Stromdichten für die Prüfung der Abhängigkeit von der Stromdichte ausnehmen zu können. Viel bequemer und auch sicherer sind die elektrolitischen Messungen bei höheren Temperaturen, wo die stationären Zustände viel schneller erreicht werden.

1) M. Bodenstein, Zeitschr. f. Elektrochem. 28. S. 517. 1922.

Unsere Messungen gaben nun eine der Druckabhängigkeit (5) ganz analoge Abhängigkeit von der Stromdichte  $I$  bei konstanter Temperatur, nämlich

$$(9) \quad m = \text{Konst}(\sqrt{I} - \sqrt{I_1}),$$



Eisen mit 0,0 Proz. C.

Fig. 9

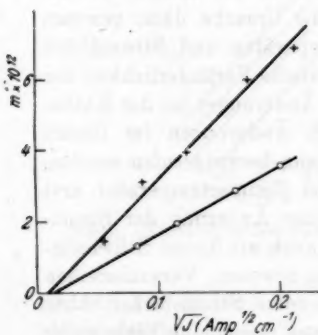
Eisen mit 0,18 Proz. C,  
+ blankgezogen, o gegläht

Fig. 10

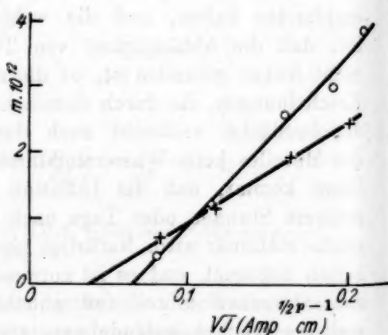
Eisen mit 0,30 Proz. C, o blankgezogen,  
+ gegläht

Fig. 11

wo  $I_1$  ein Schwellenwert der Stromdichte ist. Fig. 9 zeigt dieselben Messungen, die der Fig. 8 zugrunde lagen, in  $m-\sqrt{I}$ -Diagrammen dargestellt. Die Messungen um 25° und 60° sind mit Hilfe der aus dem vorigen Abschnitt bekannten Tempe-

raturabhängigkeit zu diesen Temperaturen korrigiert worden. Die Punkte schließen sich durch Origo gehende gerade Linien an. Der Schwellenwert ist jedenfalls so klein, daß er nicht mit der erreichten Meßgenauigkeit von Null getrennt werden kann. Diese Messungen bezogen sich auf ein entkohltes Eisenrohr. Fig. 10 bezieht sich auf Messungen an zwei verschiedenen Rohren aus Eisen mit 0,18 Proz. C, und Fig. 11 an zwei Rohren mit 0,30 Proz. C. Die Existenz eines Schwellenwertes kommt im letzten Falle deutlich zum Vorschein.

### 7. Abhängigkeit von den Rohrdimensionen

Unter Voraussetzung, daß wir gewöhnliche Diffusion des Wasserstoffs durch ein Metall haben, berechnen wir die Masse  $M$ , die durch eine Fläche  $A$  in der Zeit  $t$  bei dem zu  $A$  senkrechten Konzentrationsgradient  $dc/dx$  hindurchtritt zu

$$(10) \quad M = \eta A t \frac{dc}{dx},$$

wo  $\eta$  die Diffusionskonstante bezeichnet. Für ein Rohr mit der Länge  $l$ , dem äußeren Durchmesser  $d_1$ , dem inneren  $d_2$  und mit den Konzentrationen  $c_1$  und  $c_2$  an den äußeren und inneren Oberflächen erhalten wir daraus die durchtretende Masse

$$(11) \quad M = \eta \frac{2\pi l t (c_1 - c_2)}{\log \frac{d_1}{d_2}}.$$

Die wiederholt zur Darstellung unserer Resultate benutzte Größe  $m$ , d. h. die Masse in Gramm, die durch eine 1 cm dicke Platte pro Quadratcentimeter und Sekunde hindurchtreten würde, wenn die Konzentration an der einen Seite  $c$ , an der anderen 0 wäre, ist nun

$$(12) \quad m = \eta c$$

und wir finden, wenn wir (12) mit (11), worin  $c_1 = c$  und  $c_2 = 0$  gesetzt werden, kombinieren

$$(13) \quad m = \frac{M \log \frac{d_1}{d_2}}{2\pi l t}.$$

Diese Gleichung haben wir bei der Berechnung der  $m$ -Werte aus den Messungen benutzt, und es fragt sich, ob die gemachten Voraussetzungen auch gültig sind.

Es ist wohl nicht zu bezweifeln, daß wir durch die Wände der untersuchten Rohre eine wirkliche Diffusion gehabt haben und nicht eine Strömung durch feine Löcher oder dergleichen. Die Abhängigkeit der durchtretenden Gasmenge von Druck und Temperatur würde im letzteren Falle eine ganz andere als die gefundene gewesen sein. Es ist in diesem Zusammenhange auch zu erwähnen, daß Nernst und Lessing<sup>1)</sup> bei Eisen, und Schmidt und Lücke<sup>2)</sup> auch bei Platin aus Beobachtungen über den zeitlichen Verlauf des Gasdurchgangs bei Elektrolyse auf eine wirkliche Diffusion geschlossen haben.

Dagegen ist nicht ohne weiteres sicher, daß die Konzentrationen bei den Rohroberflächen die den äußeren Drucken  $p_1$  und  $p_2$  entsprechenden Gleichgewichtskonzentrationen sind, die nach Sieverts (vgl. Abschn. 10)

$$(14) \quad c_1 = k \sqrt{p_1} \quad \text{und} \quad c_2 = k \sqrt{p_2},$$

wo  $k$  eine Konstante ist, sein sollen. Es könnte auch sein, daß sie von der Diffusion beeinflußt, und so von den Rohrdimensionen abhängig seien. Die Abhängigkeit der durchtretenden Menge von den Rohrdimensionen würde in diesem Falle eine andere sein, als die, mit der wir gerechnet haben. Es schien uns deshalb erwünscht, die benutzten Gleichungen bei großem Wasserstoffdurchgang zu prüfen. Die Prüfung wurde an drei Nickelrohren bei 600° vorgenommen. Die drei Rohre waren von demselben Stück abgeschnitten und hatten ursprünglich dieselben Dimensionen. Zwei von ihnen wurden aber in der Nähe der geschlossenen Enden auf eine Länge von 100 mm teilweise abgedreht, und die Dimensionen der drei Rohre waren bei der Messung:

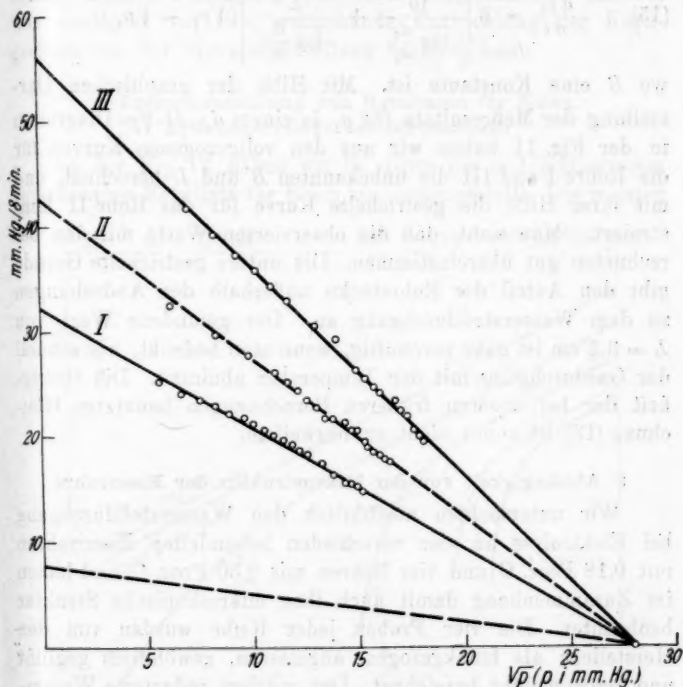
	I	II	III
Äußerer Durchmesser . . . . . $d_1$	12,90	12,93	12,92
Äußerer Durchmesser bei der Ab- drehung . . . . . $d_2$	12,90	11,93	11,33
Innerer Durchmesser . . . . . $d_3$	9,90	9,89	9,89

Die gefährlichste Fehlerquelle bei einer solchen Prüfung liegt in dem großen Einfluß kleiner Temperaturdifferenzen zwischen

1) W. Nernst u. A. Lessing, Göttinger Nachr. 1902. S. 146.

2) G. C. Schmidt u. Th. Lücke, Zeitschr. f. Phys. 8. S. 152. 1922.

den Rohren. Sie wurde so beseitigt, daß die drei Rohre aneinander gelegt und mit umwundenen Nickeldrähten fest aneinander gedrückt wurden. Sie waren außen von Wasserstoff unter Atmosphärendruck umgeben und jedes konnte evakuiert und mit dem Manometer verbunden werden. Die Anordnung



Nickel. 600° C. Drei Rohre I, II und III.

Fig. 12

war sonst ähnlich die der Fig. 1 A. Bei den Abdrehungen dürfte die Temperatur ziemlich konstant 600° gewesen sein. Außerdem ragten von den Rohren noch etwa 11 cm in den Ofen hinein und noch etwa 10 cm befanden sich in dem wasserstoffgefüllten Quarzrohre. In diesen Teilen ging die Temperatur auf Zimmertemperatur hinunter. Die hier durch ein Längenelement  $dl$  des Rohres durchtretende Wasserstoffmenge im

Verhältnis zu der, die bei 600° durchtreten würde, bezeichnen wir mit  $\alpha$  und das Integral von  $\alpha dl$  über diesen Rohrteilen mit  $L$ . Die der pro Sekunde durchtretenden Wasserstoffmenge proportionale Drucksteigerung berechnet sich dann gemäß (13) und (14) zu

$$(15) \quad \frac{dp_2}{dt} = B \left[ \frac{10}{\log \frac{d_2}{d_3}} + \frac{L}{\log \frac{d_1}{d_3}} \right] (\sqrt{p_1} - \sqrt{p_2}),$$

wo  $B$  eine Konstante ist. Mit Hilfe der graphischen Darstellung der Meßresultate für  $p_2$  in einem  $dp/dt \cdot \sqrt{p}$ -Diagramm in der Fig. 11 haben wir aus den vollgezogenen Kurven für die Rohre I und III die unbekannten  $B$  und  $L$  berechnet, und mit ihrer Hilfe die gestrichelte Kurve für das Rohr II konstruiert. Man sieht, daß die observierten Werte mit den berechneten gut übereinstimmen. Die untere gestrichelte Gerade gibt den Anteil der Rohrstücke außerhalb den Abdrrehungen zu dem Wasserstoffdurchgang an. Der gefundene Wert von  $L = 3,5$  cm ist ganz vernünftig, wenn man bedenkt, wie schnell der Gasdurchgang mit der Temperatur abnimmt. Die Gültigkeit der bei unseren früheren Berechnungen benutzten Gleichung (13) ist somit nicht zu bezweifeln.

#### 8. Abhängigkeit von der Mikrostruktur der Eisenrohre

Wir untersuchten ausführlich den Wasserstoffdurchgang bei Elektrolyse an vier verschieden behandelten Eisenrohren mit 0,18 Proz. C und vier Rohren mit 0,30 Proz. C und haben im Zusammenhang damit auch ihre mikroskopische Struktur beobachtet. Die vier Proben jeder Reihe wurden von den Herstellern als blankgezogen, angelassen, gewöhnlich geglüht und retortgeglüht bezeichnet. Der mittlere reduzierte Wasserstoffdurchgang bei 0,03 Amp/qcm war in beiden Reihen am größten in den blankgezogenen Proben, wo die Karbidkörner am meisten gleichverteilt lagen, und schien in den übrigen Proben um so kleiner zu sein, je mehr sich der Karbid bei der Wärmebehandlung um den Kristallitengrenzen angesammelt hatte, eine Beobachtung, der wir jedoch keine allzugroße Bedeutung zuschreiben dürfen. Die auf gleichen Rohrdimensionen reduzierten Vergleichszahlen waren in gutdünklichem Maß wie folgt:

0,18 Proz. C . . .	100	82	44	12
0,30 „ „ . . .	53	43	39	23

wo die blankgezogenen Proben an der Spitze stehen.

Die entkohlten Rohre, deren Kohlegehalt mikroskopisch weniger als 0,04 Proz. beurteilt wurde, zeigten einen verhältnismäßig kleinen Durchgang mit einer Vergleichszahl um 15, was vielleicht auf eine weitgehende Entwicklung der Korngrenzen bei der Wärmebehandlung beruhen kann.

### 9. Zusammenstellung von Resultaten für Eisen.

#### Druckäquivalent der Stromdichte

In der Fig. 13 haben wir in einem  $\log m-1/T$ -Diagramm verschiedene Resultate für Eisen zusammengestellt. Die meisten

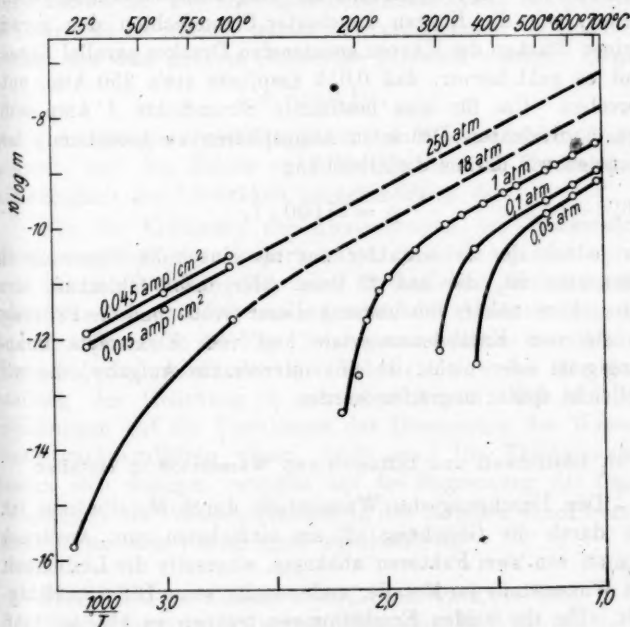


Fig. 13

sind schon erwähnten Versuchsreihen entnommen. Der Punkt bei Zimmertemperatur und 18 Atm. wurde mit einer Anord-

nung, ähnlich der in Fig. 1B, aus Messungen erhalten, die wegen der Kleinheit der durchtretenden Gasmengen über  $\frac{1}{2}$  Jahr ausgedehnt werden müßten. Mit Ausnahme der 18-Atmosphärenkurve, deren Punkt bei Zimmertemperatur an einem Rohr mit 0,18 Pro. C und deren Punkt bei 100° an einem Rohr mit 0,30 Proz. C erhalten ist, gelten die Kurven entkohlter Eisenrohre. Man sieht am Diagramme wie die Kurven konstanten Druckes bei hohen Temperaturen und Drucken geradlinig gehen, aber mit abnehmenden Temperaturen, wenn die Schwellenwerte anwachsen und sich den gegebenen Druckwerten nähern, unter den Geraden hinabweichen. In der Fig. 13 sind nur die oberen Zweige der hier auftretenden Hysteresisschleifen eingezeichnet. Man sieht weiter, wie die Kurven konstanter Stromdichten den geradlinigen Stücken der Kurven konstanten Druckes parallel liegen, und es geht hervor, daß 0,015 Amp/qcm etwa 250 Atm. entsprechen. Um für eine bestimmte Stromdichte  $I$  Amp/qcm, den äquivalenten Druck in Atmosphären zu berechnen, bekommen wir daraus die Gleichung

$$(16) \quad p = 17000 \cdot I,$$

wo jedoch der Zahlenfaktor nur als eine rohe Näherung zu betrachten ist, die auf 25 Proz. oder mehr fehlerhaft sein kann. Eine nähere Bestimmung dieser Größe und die Prüfung, ob sie vom Kathodenmateriale und vom Elektrolyte unabhängig ist oder nicht, ist eine interessante Aufgabe, die wir vielleicht später angreifen werden.

#### 10. Löslichkeit und Diffusion von Wasserstoff in Metallen

Der Durchgang des Wasserstoffs durch Metallwände ist, wie durch die Gleichung (12) am einfachsten zum Ausdruck kommt, von zwei Faktoren abhängig, einerseits die Löslichkeit des Wasserstoffs im Metalle, andererseits seine Diffusionsfähigkeit. Um die beiden Erscheinungen trennen zu können, muß man neben den Durchgang noch die Löslichkeit kennen. In der Tat hat man auch schon weitgehende Kenntnisse der Löslichkeit, besonders durch die umfassenden und genauen Untersuchungen von Sieverts und seinen vielen Mitarbeitern



an Cu, Fe, Ni<sup>1)</sup>, Pt<sup>2)</sup>, Pd<sup>3)</sup> und verschiedenen Pd-Legierungen<sup>4)</sup> bei hohen Temperaturen und die Untersuchung von Roozeboom und Hoitsema<sup>5)</sup> an Pd bei verhältnismäßig niederen Temperaturen. Die Zusammenstellung unserer Resultate mit denen von Sieverts hat indessen zu neuen Gesichtspunkten auch betreffs der Löslichkeit geführt, und der eine von uns beabsichtigt diese Fragen in einer späteren Arbeit zu entwickeln. Hier soll deshalb nur ganz kurz eine vorläufige Mitteilung der Resultate gegeben werden.

Die angenäherte Proportionalität des Wasserstoffdurchgangs mit der Quadratwurzel aus dem Drucke bei genügend hohen Drucken und Temperaturen ist auf die Löslichkeit zurückzuführen. Die Gleichgewichtskonzentration des gelösten Wasserstoffs ist nämlich immer nahe proportional der Quadratwurzel aus dem äußeren Gasdrucke gefunden worden. Es gilt

$$(17) \quad c = \text{Konst} \sqrt{p}.$$

Auch die Temperaturabhängigkeit des Wasserstoffdurchgangs scheint, was den Faktor  $e^{-b/T}$  betrifft, auf die Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit zurückzuführen sein.

Für die Erklärung der Abweichungen des Wasserstoffdurchgangs von der Proportionalität mit der Quadratwurzel aus Druck [Gleichung (5)] oder Stromdichte [Gleichung (9)] oder, was auf dasselbe hinauskommt, der Abweichungen der isobaren Kurven in der Fig. 12 von geraden Linien bei niederen Temperaturen, reicht der von Winkelmann bei der Aufstellung der Gleichung (3) gemachte Ansatz, daß die Abweichungen auf die Variationen der Dissoziation des Wasserstoffs zurückzuführen wären, nicht aus. Die Erscheinungen lassen sich dagegen zwanglos auf die Begrenzung der freien Weglängen der Wasserstoffatome in den Metallen durch fremde Einschlüsse oder Korngrenzen zurückführen. \*

1) A. Sieverts, Zeitschr. f. phys. Chem. 77. S. 591. 1911.

2) A. Sieverts u. E. Jurisch, Chem. Ber. 45. S. 221. 1912.

3) A. Sieverts, Zeitschr. f. phys. Chem. 88. S. 103. 1914; 88. S. 451. 1914.

4) A. Sieverts, E. Jurisch u. A. Metz, Zeitschr. anorg. Chem. 17. S. 1. 1895.

5) C. Hoitsema, Zeitschr. f. phys. Chem. 17. S. 1. 1895.

## 11. Die Aufnahme von Wasserstoff aus dem umgebenden Gas

Zur Erklärung der Proportionalität der Löslichkeit mit der Quadratwurzel aus dem Gasdrucke ist allgemein angenommen worden, daß der Wasserstoff im Metalle weitgehend dissoziiert ist, und daß sich gemäß dem Verteilungsgesetz von Nernst Gleichgewicht zwischen dissoziiertem und molekularem Wasserstoff in den Metall- und Gasphasen einstellt. Diese Auffassung wird in der schon angekündigten nächsten Veröffentlichung weitere Stütze finden. Hier wollen wir aber die weitergehende Frage behandeln, ob der Wasserstoff, der in das Metall aufgenommen wird, überwiegend von den an der Oberfläche anstoßenden Wasserstoffatomen, die durch die thermische Dissoziation im Gase schon vorhanden sind, herrührt, oder überwiegend von Molekülen, die erst an der Oberfläche oder im Metalle dissoziieren. Im ersten Falle muß die pro Sekunde und Quadratcentimeter aufgenommene Menge  $v$  proportional mit  $\sqrt{p}$  sein und die abgegebene Menge bei Gleichgewicht ebenso groß und, um die Gleichung (17) zu erfüllen, mit  $c$  proportional sein. Es gilt somit wenn  $k_1$  und  $k_2$  konstante Größen sind

$$(18) \quad v = k_1 c = k_2 \sqrt{p}.$$

Im zweiten Falle müßte aus ähnlichen Gründen

$$(19) \quad v = k_3 c^2 = k_4 p$$

sein.

Wir können nun diese Frage für nicht besonders hohe Temperaturen zugunsten der zweiten Auffassung beantworten. Die Zahl der im Gase vorhandenen Atome reicht nämlich bei mäßigen Temperaturen bei weitem nicht aus, um den beobachteten Wasserstoffdurchgang zu erklären. Die Masse der Wasserstoffatome, die an die Oberfläche stoßen, berechnet sich gemäß der kinetischen Gastheorie angenähert zu

$$(20) \quad v = \sqrt{\frac{1}{2\pi RT}} \cdot p' \cdot 1333 \text{ g/qcm} \cdot \text{sec},$$

wo  $R$  die Gaskonstante  $83 \cdot 16^6$  ist und  $p'$  der Partialdruck des atomaren Wasserstoffs in mm Hg. Nach Langmuir<sup>1)</sup> können wir nun  $p'$  aus dem Gasdruck  $p$  nach der Gleichung

1) J. Langmuir, Journ. Amer. Chem. Soc. 37. S. 417. 1915; 38. S. 1145. 1916.

$$(21) \quad \frac{p'^2}{p} = 10^{7,77 - \frac{19700}{T}}$$

berechnen und finden z. B. bei  $p = 760$  und bei  $200^\circ \text{C}$  ( $T = 473$ )  $v = 1,5 \cdot 10^{-19}$ , während wir unter denselben Bedingungen bei millimeterdicken Nickelrohren einen Transport von  $10^{-11}$  und bei dünnen Palladium-Platinrohren sogar einen Transport von  $10^{-8} \text{ g/qcm} \cdot \text{sec}$  gemessen haben.

Bei nicht zu hohen Temperaturen gilt somit die Gleichgewichtsgleichung (19) und ihr erstes Glied zeigt, daß der Wasserstoff das Metall überwiegend in der Form von Molekülen verläßt. Die austretende Menge ist nämlich proportional mit  $c^2$ , d. h. mit der Molekülkonzentration in dem Metalle oder mit der Wahrscheinlichkeit für ein Zusammentreffen zweier Atome. Die Bildung der austretenden Moleküle geschieht dabei nicht notwendig im Innern des Metalls, sie kann vielleicht teilweise oder sogar überwiegend an der Oberfläche vor sich gehen. Diese Auffassung, daß der Wasserstoff bei niederen Temperaturen hauptsächlich als Moleküle in der Gasphase austreten, während an der Metalloberfläche Wasserstoffatome vorhanden sein können, scheint auch am besten geeignet zu sein die Resultate einer von Bodenstein<sup>1)</sup> vorgenommenen chemischen Prüfung der Natur des austretenden Wasserstoffs zu erklären.

## 12. Die Aufnahme von Wasserstoff bei der Elektrolyse

Die Erfahrungen bei dem Durchgang von Wasserstoff durch Metalle bei hohen Temperaturen haben gelehrt, daß die durchtretende Menge der inneren Konzentrationsgefälle proportional ist, und wir schließen dann aus den Resultaten der elektrolytischen Messungen [Gleichung (9)], daß die Gleichgewichtskonzentration des Wasserstoffs in dem Metalle angenähert proportional mit der Quadratwurzel aus der Stromdichte ist, d. h.

$$(22) \quad c = \text{Konst} \sqrt{I}.$$

Um diese Beziehung zu erklären, findet Bodenstein<sup>2)</sup> es notwendig anzunehmen, so wie es auch Tafel in seiner

1) M. Bodenstein, Zeitschr. f. Elektrochem. 28. S. 517. 1922.

2) a. a. O.

Theorie der Überspannung gemacht, daß bei der Elektrolyse primär Wasserstoffatome ausscheiden, die sich nicht momentan zu Molekülen vereinigen. Er berechnet dann, daß die Konzentration der Wasserstoffatome in einem Punkt in der Lösung in der Nähe der Oberfläche mit  $\sqrt{I}$  proportional sein soll und das Gleichgewicht der Wasserstoffatome in dem Metalle mit denen in der Lösung gibt die obige Gleichung. Die Gleichheit des Transports aus und in das Metall müßte in diesem Falle um die Gleichung (22) zu erfüllen,

$$(23) \quad v = k_5 c = k_6 \sqrt{I}$$

geschrieben werden, wo  $k_5$  und  $k_6$  Konstanten sind.

Diese Erklärung enthält aber außer der bis jetzt von keinen Erfahrungen gestützten Annahme von freien Wasserstoffatomen in der Lösung noch zwei Hypothesen, die uns wenig wahrscheinlich erscheinen. Erstens müßten die Wasserstoffatome nicht vorzugsweise bei der Bildung an der Oberfläche in das Metall eintreten, denn dann müßte  $v \sim I$  sein, sondern vorzugsweise erst bei den darauffolgenden, durch die Wärmebewegungen hervorgerufenen Stößen gegen die Metalloberfläche absorbiert werden. Zweitens müßte der Wasserstoff, der, wie wir im vorigen Abschnitt fanden, von dem Metall zu dem umgebenden Gas als Moleküle abgegeben wird, um die Bedingung  $v \sim c$  zu erfüllen, zu der Lösung als Atome abgegeben werden. Eine andere Möglichkeit zur Erklärung der Gleichung (22), als die von Bodenstein gefundene, scheint uns deshalb viel wahrscheinlicher, nämlich die, daß der Wasserstoff einerseits bei seiner Bildung an der Metalloberfläche vom Metalle aufgenommen wird, andererseits als Moleküle vom Metalle zu der Lösung oder zu den Gasblasen abgegeben wird. Die Transportgleichungen würden in diesem Falle lauten

$$(24) \quad v = k_7 c^2 = k_8 I,$$

wo  $k_7$  und  $k_8$  neue Konstanten sind, und erfüllen somit die Gleichung (22).

### 13. Zusammenfassung

1. Der Durchgang von Wasserstoff durch die Wände von Röhren aus Eisen, Nickel, Monelmetall und eine Palladium-Platinlegierung wurde untersucht bei verschiedenen Drucken

unterhalb Atmosphärendruck und bei verschiedenen Temperaturen bis zu  $700^{\circ}$  hinauf. Bei Eisen wurde der Durchgang unter Benutzung höherer Drucke bis zur Zimmertemperatur herunter verfolgt. Bei Eisen wurde auch der Durchgang elektrolytisch ausgeschiedenen Wasserstoffs bei verschiedenen Stromdichten und bei Temperaturen zwischen Zimmertemperatur und  $100^{\circ}$  C gemessen.

2. Die Abhängigkeit von den Rohrdimensionen war die, die zu erwarten ist, wenn die Diffusion durch das Metall selbst (nicht etwa durch Löscher) vor sich geht, und wenn sich im Metalle an den Rohrwänden die zu den dort herrschenden Gasdrucken gehörenden Gleichgewichtskonzentrationen aufrecht erhalten.

3. Die Temperaturabhängigkeit bei konstantem Druck war, ähnlich wie Richardson Nicol und Parnell früher für Platin gefunden hatten, auch bei den von uns untersuchten Metallen besonders durch einen Faktor  $e^{-b/T}$  charakterisiert.

4. Die Temperaturabhängigkeit des Durchgangs durch Eisen bei Elektrolyse unter konstanter Stromdichte war dieselbe wie bei der Wasserstoffaufnahme unter konstantem Druck bei hohen Temperaturen. Für  $b$  wurden in den beiden Fällen innerhalb der Versuchsfehler gleiche Werte erhalten.

5. Für die Abhängigkeit vom Gasdrucke  $p$  bei konstanter Temperatur war nach früheren Messungen von Winkelmann, Richardson, Sieverts u. a. angenäherte Proportionalität mit  $\sqrt{p}$  zu erwarten. Die Messungen gaben Proportionalität mit  $\sqrt{p - p_i}$  für  $p > p_i$ , wo  $p_i$  ein Schwellenwert des Druckes ist, der für Eisen bei verschiedenen Temperaturen bestimmt wurde und dort mit abnehmender Temperatur stark zunimmt.

6. Für die Abhängigkeit von der Stromdichte  $I$  bei konstanter Temperatur hatte Bodenstein angenäherte Proportionalität mit  $\sqrt{I}$  gefunden. Wir fanden (ohne Kenntnis seiner Arbeit) bei Stromdichten zwischen 0,005 und 0,05 Amp/qcm Proportionalität mit  $\sqrt{I - I_i}$  für  $I > I_i$ , wo  $I_i$  ein Schwellenwert der Stromdichte ist.

7. Es herrscht somit vollständige Analogie zwischen den Gesetzen des Wasserstoffdurchgangs bei elektrolytischer Aufnahme und bei Aufnahme aus dem Gase. Man kann jeder

Stromdichte einen bestimmten Druck zuschreiben. Die Druck-äquivalente der Stromdichte wurde für Eisen und 2 Proz. NaOH-Lösung zu 1700 Atm. für ein Amp/qcm geschätzt.

8. Es wurde aus den Resultaten gefolgert, daß die Metalle bei nicht sehr hohen Temperaturen, aus dem Gase überwiegend Wasserstoffmoleküle aufnehmen, die an der Oberfläche oder im Metalle dissoziieren; daß bei der Elektrolyse die Aufnahme bei der ersten Bildung des Wasserstoffs geschieht; und daß in beiden Fällen der Wasserstoffabgabe aus dem Metalle eine Molekülbildung vorangeht.

Die Besprechung der Gesetzmäßigkeiten hinsichtlich Druck und Temperatur wird auf eine spätere Veröffentlichung verschoben. Einige Resultate wurden in Abschnitt 10 vorläufig mitgeteilt.

Die experimentelle Untersuchung wurde Juni 1925 bis Mai 1926 ausgeführt.

Stockholm, Physikalisches Institut der Technischen Hochschule, November 1926.

(Eingegangen 1. November 1926)

**5. Die Reibung, Wärmeleitung und Diffusion  
in Gasmischungen. I;  
von Max Trautz**

Die Gesetze der Reibung, Wärmeleitung und Diffusion in Gasgemischen sind bis heute wenig bekannt, soweit sie den Einfluß des Mischungsverhältnisses betreffen. Wir versuchen sie im folgenden abzuleiten auf z. T. neuem Weg. Die Zahlenbelege werde ich in einer Arbeit, die demnächst in diesen Annalen erscheint, mit Hrn. Stauf zusammen, der sie berechnet hat, mitteilen. Nebenbei fällt dabei auch einiges Licht auf die Temperaturkoeffizienten der genannten Größen.

Stellt man die Abhängigkeit einiger Zustandsgrößen, bzw. Eigenschaften idealer Gase tabellarisch zusammen, so erhält man folgendes Bild:

	Dichte (Volumen)	Mischungsverhält.	Temperatur
Druck $p$ { Molarwärme $C_v$	Boyle-Mariottesges. (proportional) Unabhängig	Daltongesetz (additiv) Additiv	Gay-Lussaces. (linear) $e$ -Funktion Quantentheorie
Reibung $\eta$	Unabhängig	Verwickelt?	$\sqrt{T} \cdot e$ -Funkt. (Reinganum. Sutherland)
Wärmeleitung	Unabhängig	Verwickelt?	$\sqrt{T} \cdot e$ -Funkt. ?
Diffus.-Konst. $D$	Verkehrt proport.	?	empir. etwa $\sim T^{3/4}$
Geschw.-Konst. $k$ von Chem. Reakt.	Unabhängig Kinetisches Massenwirkungsgesetz	Unabhängig	$\sqrt{T} \cdot e$ -Funkt. Geschw.-Isochore

Die nicht kinetischen Größen  $p$  und  $C_v$  gehorchen bezüglich Dichte und Mischungsverhältnis durchaus einfachen Gesetzen. Die Temperaturfunktionen bei allen Stoffkonstanten sind (neben der gastheoretischen  $\sqrt{T}$ ) voraussichtlich quantentheoretisch faßbare Exponentialfunktionen.



Die Einfachheit der bisher *bekannten* Mischungsgesetze ( $p$ ,  $C$ ,  $k$ ) und die erstaunliche Tatsache, daß die Geschwindigkeitskonstante chemischer Gasreaktionen, also die kennzeichnende Größe für Stoßvorgänge, die sogar durch selektive chemische Anziehung verwickelt sind, vom Mischungsverhältnis nicht abhängt, führt zu der Auffassung, daß die drei anderen kinetischen Konstanten, die für Wärmeleitung, Reibung und Diffusion idealer Gase in dieser Hinsicht ebenfalls *ganz* einfach formulierbaren Gesetzen gehorchen müssen. Oder bei anderer Wahl des Gesichtspunkts, daß vielleicht die begriffliche Definition der Geschwindigkeitskonstante  $k$  für einfache Formulierung der sie beherrschenden Gesetze günstiger ist als die der drei physikalisch-kinetischen Konstanten. Noch anders ausgedrückt, daß die letzteren vielleicht jeweils Übereinanderlagerungen von Ausdrücken sind, deren jeder die Einfachheit und vielleicht sogar einigermaßen die Form des kinetischen Massenwirkungsgesetzes hat.

Dies ist eine Umkehrung der seit Dezennien meist üblichen Ansicht, wonach die gastheoretische Behandlung von Reibung, Wärmeleitung und Diffusion nur dann gelingen könne, wenn man ihre bisherige, schon reichlich verwickelte Bearbeitung durch weitere Spezialisierung der Annahmen (z. B. Ellipsoide statt Kugeln, Annahmen über die Persistenz usw.) noch mehr komplizieren werde. Es scheint umgekehrt aus den Schwierigkeiten der Gastheorie bei den genannten Fragen nur hervorzugehen, daß jene gastheoretische Methode, die sonst bei ihnen erfolgreich gewesen ist, verlassen werden müsse, weil man unter den sehr zahlreichen möglichen Annahmen die notwendigen nicht sicher genug herausfindet. Die Methode war vor allem dadurch gekennzeichnet, daß man in vielen Rechnungen nicht von vornherein gastheoretische Mittelwerte benützte, sondern sie oftmals erst ab ovo wieder innerhalb der Rechnung zu gewinnen suchte. Dabei ist es aber doch möglich, z. B. gerade das kinetische Massenwirkungsgesetz für Gasreaktionen unter alleiniger Benützung solcher Mittelwertsausdrücke zu erhalten; es will nicht ganz einleuchten, daß die doch sehr analogen Vorgänge der Reibung, Wärmeleitung und Diffusion, wenn man bloß auf die Berechnung ihrer drei kennzeichnenden Konstanten  $\eta$ ,  $\kappa$ ,  $D$  abhebt, verwickelterer Hilfsmittel bedürfen



sollten, wo doch diese meßbaren Größen  $\eta$ ,  $\kappa$ ,  $D$  typisch multimolekulare Größen sind.

Wir gehen also davon aus, daß die gastheoretischen Ausdrücke für die Konstanten der Reibung, Wärmeleitung und Diffusion von idealen Gasen *sehr einfache* und *nur Mittelwertsgößen enthaltende* Gesetze sein müssen, und daß sie wahrscheinlich dem kinetischen Massenwirkungsgesetz verwandt, also durch vorherrschende Benützung der *Stoßzahlen* gekennzeichnet sein dürften. Die Stoßzahl irgend zweier Molekelarten in einem beliebigen Gasgemisch hängt, wie bekannt, nur von den Konzentrationen und Eigenschaften dieser beiden Arten im Gemisch ab, und wird durch die Gegenwart anderer Molekelarten im Gemisch nicht beeinflusst. Sonst könnte das kinetische Massenwirkungsgesetz nicht gelten. Von dieser gesicherten Tatsache werden wir maßgebend Gebrauch machen. Zweitens hat die ganze Gastheorie sich mit größtem Erfolg des Stoßdauersatzes bedient, indem sie neben den Zweierstößen die höheren vernachlässigte. Man wird dies immer dann tun, wenn der Erfolg diese Behandlungsweise rechtfertigt, d. h. längerlebige Additionsprodukte sich nicht merklich bilden.

Über „mittlere“ Weglängen in Gasgemischen besitzt man kein ähnlich sicheres Kriterium, wie es in der genannten Unabhängigkeit einer Stoßzahl von der Gegenwart von Fremdmolekeln vorliegt. Deshalb werden wir auch einen allenfalls vorhandenen konstanten Zahlenfaktor so behandeln, als gehöre er in das Weglängenglied.

Die chemische Kinetik besitzt nun seit vielen Jahren ein auf reichlicher Benützung der Stoßzahlen fußendes Verfahren zur Behandlung molekularer Geschehnisse, das die gemessenen Geschwindigkeitskonstanten zuerst durch eine Umrechnung von jenem Teil ihres Temperaturkoeffizienten befreit, der von  $\sqrt{T}$  verschieden ist. Aller Wahrscheinlichkeit nach wird er niemals streng durch Vorstellungen der klassischen Gastheorie, sondern immer nur durch thermodynamische oder quantentheoretische gedeutet werden können. Er erhielt in der chemischen Kinetik die Deutung eines Ausbentefaktors, anders gesprochen eines Wahrscheinlichkeitsfaktors und gibt den zur Erzielung des molekularen Ereignisses im Mittel nötigen Betrag der Aktivierungsenergie an. Erst nachdem dieser Teil des Temperatur-

koeffizienten, grundsätzlich durch  $e^{-\int \frac{q dT}{RT^2}}$  und praktisch oft hinreichend durch  $e^{-q_0/RT}$  darstellbar, aus der Geschwindigkeitskonstante ausgeschieden, und diese also bezüglich der Stoßausbeute, also bezüglich aller „chemischen“ Faktoren gewissermaßen auf  $T = \infty$  reduziert ist — das besagt ja auch die Wahl der Grenze bei der betreffenden Integration — erst dann, so sagt die Theorie der chemischen Reaktionsgeschwindigkeit aus, wird man im allgemeinen eine kinetische Größe in der Hand haben, worauf die klassische Gastheorie anwendbar ist. Die Erfahrung, daß man so in der Tat ausgezeichnete Übereinstimmung zwischen gemessenen Reaktionsgeschwindigkeiten und aus Stoßzahlen berechneten Umsätzen erhielt<sup>1)</sup>, führte den Beweis für die Zweckmäßigkeit dieser Auffassung. Deshalb sollte man in der „physikalischen“ (d. h. Reibungs- und Diffusions-)Kinetik anders verfahren als in der chemischen?

Wir bilden für Reibung, Wärmeleitung und Diffusion also eine der chemisch-kinetischen möglichst analoge Vorstellung, worin Ausbeutefaktoren stehen müssen, um den vom klassisch-gastheoretischen abweichenden Temperatureinfluß auszudrücken. Dieser wird dann aus den gemessenen  $\eta$ ,  $\kappa$  und  $D$  (der obigen Exponentialform entsprechend) ausgeschieden, und die so erst reduzierten Zahlen benützt.

Man wende nicht ein, die Reduktion sei zu willkürlich; dazu ist die Bewährung des Verfahrens in der chemischen Kinetik viel zu umfangreich gewesen, und dazu ist weiterhin der Betrag der Reduktion, z. B. bei der Reibung, viel zu geringfügig. Hier ist er oft so unbedeutend, daß er mannigfach ohne viel Schaden für die Übereinstimmung zwischen Theorie und Erfahrung vernachlässigt und die Reduktion durch  $e^{-q_0/RT}$  unterlassen werden kann; und z. T. hebt er sich überhaupt heraus; die Reinganum-Sutherlandsche Korrektur, formal gleichwertig mit unserem  $e^{-q_0/RT}$ , ist nur ein Korrektionsglied.

Daß man aber grundsätzlich *ohne* diese Reduktion eine *allgemeine* Übereinstimmung zwischen Erfahrung und einer irgend einfachen gastheoretisch erhaltenen Formel nicht erwarten darf, geht ja eben aus dem Umstand hervor, daß

1) Vgl. z. B. des Verf. Lehrb. der Chemie III. 1924.

solche Formeln nie ein grundsätzlich genaues Exponentialglied der Temperatur haben, sondern viel einfachere und deshalb mit der Erfahrung an sich im allgemeinen nur genähert zusammenstimmende Temperaturkoeffizienten, einfache ganze oder halbe Potenzen von  $T$ .

Wir sehen also in der Anbringung der Reduktion (soweit sie nicht an sich herausfällt) an den gemessenen Reibungs-, Wärmeleitungs- und Diffusionskonstanten die Bedingung für eine grundsätzliche Übereinstimmung zwischen elementarer (nicht quantentheoretischer) Rechnung und Erfahrung. Das Quantenglied wird zuerst aus der gemessenen Größe entfernt. Was hinterbleibt, war in der chemischen Kinetik einfach und wird es also auch hier sein, mindestens für gute Näherung.

Damit sind Unterschiede gegenüber der bisherigen Betrachtung hervorgehoben. Ein weiterer liegt in dem Blick auf die Gleichgewichte, bzw. Endzustände, die in einer reibenden, wärmeleitenden oder Konzentrationen ausgleichenden Schicht erzielt werden. Das theoretische Verfahren beruht darin, daß für alle 3 Vorgänge jetzt eine Elementarschicht senkrecht zum Gefälle, ein Elementarraum ins Auge gefaßt werden soll, von der Dicke einer „mittleren“ Weglänge (Definition s. u.), oben und unten durch eine Fläche begrenzt, die durch die mittlere Lage der Schwerpunkte einer „Lage“ von „mittleren“ Molekeln definiert ist. Es wird *nicht* so sehr, wie üblich, nach dem *Transport* (von Bewegungsgröße, kinetische Energie oder Masse) durch diesen *Elementarraum*, sondern nach der *maximalen Schnelligkeit der Ausgleichung des Anfangsgefälles in ihm* gefragt, die bei künstlich von außen (etwa oben und unten) aufrecht erhaltenem Gefälle natürlich nicht erreicht wird (was man berechnet, ist also der maximale Betrag an Transportiertem, der von außen nachzuliefern, bzw. abzuführen ist, wenn man das Gefälle stationär wirken läßt). Die maximale Schnelligkeit der Ausgleichung wird dann erhalten, wenn alle ins Innere des Elementarraums gerichteten Stöße jeweils maximal ausgleichend wirken. Die Ausgleichung selbst besteht also aus lauter *Elementarereignissen*, nämlich aus Stößen.

Man zählt die Stöße, die in den Elementarraum führen, rechnet jeden davon so, als ob er die Transportgröße (Bewegungsgröße usw.) aufs Mittel ausgliche, d. h. multipliziert die

Flächenstoßzahl mit dem halben Betrag des Abfalls an Transportgröße und dividiert durch das Gefälle an Transportgröße, das senkrecht zur Elementarschicht bestand. Damit hat man die betreffende kinetische Konstante in der Hand, wobei im allgemeinen ein Zahlenfaktor der Größenordnung 1—2 wegen der Wählbarkeit verschiedener Mittelungsweisen wählbar bleiben kann. Auf die allgemeine Form des Mischungsgesetzes hat er keinen und auf die praktische Benützung der Formeln nur einen geringen Einfluß. Man findet so die kinetische Konstante für den Fall maximaler Ausgleichung. Sie wird dann allgemein mit einem Wahrscheinlichkeitsausdruck, einem Ausbeutefaktor, d. h. mit einem  $e^{-\int \varphi(T) dT}$  multipliziert (häufig wird  $e^{-a/T}$  ausreichen), der die Aktivierung der stoßenden Teile angibt und den Zahlwert von  $\eta$ ,  $\kappa$  oder  $D$  noch verkleinert und für alle 3 Größen verschieden sein kann.

Vorausnehmend wollen wir hier einen Einwand besprechen, den man wohl alsbald wird erheben wollen, sobald man von einer Abzählung der Reibung, Wärmeleitung oder Diffusion an den sie begleitenden Stößen vernimmt: Müssen diese Zweierstöße nicht zu einer Proportionalität der 3 Größen zum Druckquadrat führen, wie jede andere bimolekulare Reaktion? Dabei hängen  $\eta$  und  $\kappa$  gar nicht,  $D$  aber verkehrt von der 1. Potenz des Druckes ab. Der Widerspruch ist nur scheinbar. Denn bei  $\eta$  und  $\kappa$  tritt ein Faktor hinzu, dem Druckquadrat verkehrt proportional, und ähnlich kommt bei der Diffusion die richtige Abhängigkeit heraus. Bei  $\eta$  und  $\kappa$  aber bleibt die „Krypto-Bimolekularität“ in Gasmischungen bemerkbar, wo eben diese Auffassung zum richtigen Konzentrationsgesetz geführt hat. Vielleicht hat das scheinbare Auftreten der angedeuteten Widersprüche manche Forscher von diesen Wegen zum Gesetz abgehalten.

## I. Reibung

### 1. Reine Gase

Bewegungsgröße wird transportiert durch Vermischung benachbarter Schichten und durch Stoß. Erst nachdem der letztere Vorgang ablief, ist der meßbar verfolgbare Prozeß der inneren Reibung vollzogen. Die Reibung muß also der Summe

aller der Elementarereignisse entsprechen, die die geordnete Bewegung ins Wärmechaos führen, also der *Summe* der Stoßzahlen. Wir rechnen stets mit so langsamer Strömung des Gases, daß die Stoßzahl pro Sekunde und  $\text{cm}^3$  dieselbe ist wie in einem ruhenden Gas. Sie ist für reine Gase und für Gasgemische, auch für beliebig polynäre aus der Gastheorie bekannt. Wir setzen selbstverständlich Gültigkeit des Dalton'schen Teildruckgesetzes voraus, d. h. wie immer in dieser Notiz ideale Gase. Doch nehmen wir das Gas immerhin entweder so dicht an oder fassen es auf so lange Zeiten ins Auge, daß die Zunahme jeder Schicht an Bewegungsgröße praktisch nicht durch stoßfreie Beimischung von Molekeln aus einer anderen, sondern praktisch ausschließlich durch gegenseitigen Stoß zustande kommt (Unterschied zwischen „Mischreibung“ und „Stoßreibung“). Die Reibung sei dabei laminar, was die multimolekularen Schichten anlangt.

Wir denken uns die Raumeinheit des zunächst einheitlichen Gases als Würfel, die Reibung parallel einer Seite. Darin werden

$$(1) \quad Z_m = 2 \sqrt{R \pi T} \cdot A \cdot s^2 \sqrt{\frac{1}{M}} \cdot C^2 \text{ Mole/cm}^3 \cdot \text{sec}$$

gestoßen. Darin ist  $C$  die Konzentration,  $M$  das Molekulargewicht,  $s$  der Molekeldurchmesser,  $A$  die Loschmidtsche Zahl,  $R$  in erg/grad ausgedrückt.

Die Zahl der gestoßenen Gramme erhält man durch Multiplikation mit  $M$ . Zwischen Ober- und Unterfläche des Würfels bestehe das Geschwindigkeitsgefälle  $\Delta \bar{c}$ . Durch Ebenen normal zu diesem Gefälle im Abstand einer „mittleren“ Weglänge, z. B. fürs erste im Sinn von Maxwell

$$(2a) \quad \lambda = \frac{1}{\sqrt{2} \cdot A \cdot C \pi s^2}$$

teilen wir den Würfel in Schichten. Dann ist die Zahl der in einer solchen Schicht gestoßenen Gramme

$$(3) \quad = Z_m \cdot M \cdot \lambda.$$

Im Mittel überträgt jede stoßende Molekel in dieser Schicht (s. o. Einleitung) die Hälfte des Geschwindigkeits-

unterschieds zwischen der oberen und der unteren mathematischen Grenzfläche dieser Schicht, d. h. es ist:

$$(4) \quad Z_m \cdot M \cdot \lambda \left( \frac{\lambda \Delta \bar{c}}{2} \right)$$

die pro sec und  $\text{cm}^2$  im Mittel übertragene Bewegungsgröße. Dividiert man sie noch durch das Geschwindigkeitsgefälle pro Längeneinheit normal zur Schiebungsrichtung, so erhält man den Reibungskoeffizienten in Übereinstimmung mit der klassischen Gastheorie:

$$(5) \quad \eta = Z_m \cdot \frac{M \lambda^2}{2} =$$

$$(6) \quad = \frac{1}{2 A s^2} \sqrt{\frac{R T M}{\pi^3}}.$$

Benützung der „Ruh“-Weglänge<sup>1)</sup> führt statt zum Faktor  $1/2$  zum Faktor 1. Unsere spätere empirische Vergleichung mit Messungen führt statt dessen zu  $\sqrt{2}$ . Danach wäre die mittlere Weglänge, die in die Reibungsgesetze eingeht, durch (vgl. S. 237)

$$(2b) \quad \lambda = \frac{4}{A \pi s^2 (\Sigma \bar{C})} \sqrt[4]{2}$$

gegeben. Die bisherige Gastheorie hat Werte zwischen  $1/2$  und 1 in Gleichung (6) benützt, je nach der Definition der freien Weglänge. Wir sind also mindestens von diesen Werten nicht weit entfernt. Die Molekeldurchmesser würden nach (2b) berechnet, etwa  $\sqrt{2}$ mal größer werden als man sie bisher annahm; es gibt aber auch ganz andere Deutungen für die  $\sqrt[4]{2}$  in (2b); wir können die Frage einstweilen<sup>2)</sup> zurückstellen und verweisen auf das, was in vorliegender Abhandlung über die Abhängigkeit des Absolutwerts des Zahlenfaktors in  $\eta$  von den Temperaturkoeffizienten gesagt ist. Solange nur  $\sqrt{T}$  in Gleichung (6) beibehalten wird, kommt man erfahrungsgemäß mit vielen Messungen nicht in genauen Einklang. Man hat deshalb entweder nach Reinganum oder nach Sutherland einen Faktor  $e^{-a/T}$ , bzw.  $1/1 + C/T$  zuzufügen. Aber man kommt auch dann nur zu einer genäherten Übereinstimmung.

1) L. Boltzmann, Gastheorie 1. S. 63 u. 70. 1896.

2) Vgl. die ausführliche spätere Abhandlung.

Denn jedenfalls ist das Reinganumsche  $a$  und das Sutherlandsche  $C$  noch selbst temperaturabhängig, und statt  $a/T$  wäre ein Integral einzusetzen, das man grundsätzlich und auch praktisch noch nicht kennt. Bis dies der Fall ist, ist daher ein Streit um den Zahlenwert des Zahlenfaktors statt der Eins in Gleichung (6) empirisch müßig. Ob er, z. B. die  $\sqrt[4]{2}$  in (2b) allgemeiner gültig ist, kann empirisch genau erst dann geprüft werden, wenn die Temperaturfunktion grundsätzlich richtig gefunden und empirisch prüfbar formuliert ist. Bis dahin kann man zur Prüfung aller auf konstantes  $T$  bezogenen Gesetze die Temperaturfunktion wohl meist hinreichend genau in den Zahlwert von  $s^2$  hineinrechnen.

Die Bedeutung der Temperaturfunktion wird nach der hier benützten Auffassung die eines Ausbeutefaktors, der angibt, welcher Bruchteil der maximal möglichen Ausgleichung am Unterschied der Bewegungsgröße im Mittel bei den Stößen erreicht wird. Der Exponent  $a$  erscheint dann *nicht* als ein Ausdruck für Schwarmbildung, sondern als eine durch  $R$  dividierte Aktivierungsenergie, die für jede Übertragung von Bewegungsgröße aufgebracht werden muß; also ist er ein Maß der „Persistenz geordneter Bewegung“, nicht also eines der Persistenz im gewöhnlichen Sinn.

Übrigens kann er durch ein gleichgeformtes Glied zahlenmäßig beeinflußt sein, das bei Gegenwart von Polymeren auftreten muß. Denn diese ändern dann das Konzentrationsgesetz insofern mehr und mehr ab, als sie zu dem formalen Bild der Zweiervorgänge Dreierreaktionen und höhere Reaktionen mit eigenen Temperaturkoeffizienten fügen können. Man wird also eine unvollkommenere Geltung unserer Ausdrücke für leicht verdichtbare Gase erwarten müssen; denn in diesen treten bereits haltbarere Zweier- und höhere Komplexe auf, deren Konzentrationsgesetz sich dann über das für ihr Fehlen geltende glatte Zweiergesetz darüberlegt. Dieser Einfluß beginnender Unidealität der Gase wird natürlich nicht von den an  $\eta$  angebrachten Reduktionen auf ideales Gas erfaßt.<sup>1)</sup>

1) Vgl. M. Trautz und W. Weizel, Ann. d. Phys. 78. S. 305 ff. 1925.



## 2. Gasgemische

*Das Massenwirkungsgesetz der inneren Reibung der Gase*

In Gasgemischen handelt es sich einfach um ein System voneinander unabhängiger „Reibungsreaktionen“, wenn man so sagen will. In binären Gemischen z. B. besteht Reibung offenbar durch drei Arten von Elementarereignissen:

- a) Stöße von  $M_1$  mit  $M_1$ -Molekeln } Gleichteilige Stöße
- b) Stöße von  $M_2$  mit  $M_2$ -Molekeln }
- c) Stöße von  $M_1$  mit  $M_2$ -Molekeln } Ungleichteilige Stöße

Für a) und b) bleibt Gleichung (1) gültig. Für Vorgänge nach c) gibt die Gastheorie:

$$(7) \quad Z_{m_1 m_2} = 2 \left\{ 2 \sqrt{2 R \pi T} \cdot A \left( \frac{s_1 + s_2}{2} \right)^2 \sqrt{\frac{M_1 + M_2}{M_1 M_2}} \cdot C_2 \cdot C_1 \right\}.$$

Dies gibt die Zahl der in Summa vermöge c) gestoßenen Mole pro Kubikzentimeter und Sekunde. Da an jedem Stoß zwei beteiligt sind, was bereits in (7) berücksichtigt wird, und zwar ein  $M_1$  und ein  $M_2$ , so hat man  $Z_{m_1 m_2}$  mit  $\frac{M_1 + M_2}{2}$  zu multiplizieren, um die Zahl der vermöge c) gestoßenen Gramme zu finden,

Beide Ausdrücke, (1) wie (7), sind also dem Quadrat des Gesamtdrucks *cet. par.* proportional.

Statt (1) allein geht also in  $\eta$  für eine binäre Mischung einfach die Summe von (1) für  $M_1$  und für  $M_2$  und von (7) ein. Jede Teilreibung setzt sich also aus einer *nur ihr*, d. h. dem ihr zugrunde liegenden Elementarprozeß eigenen *Stoßzahl* und aus einem dem betreffenden *Gemisch* angehörigen *Weglängenglied* zusammen. Denn man faßt eine Schicht ins Auge von einer erst näher zu definierenden Dicke  $\lambda$ . Von ihr kann folgendes mit Sicherheit ausgesagt werden: Sie muß beim Übergang zur Reibung einer reinen Komponente in die Weglänge dieser Komponente übergehen; da die Weglängen für verschiedene reine Stoffe verschieden, aber alle Gemische aus ihnen herstellbar sind, so muß der Ausdruck für die Mischweglänge eine stetige Funktion des Mischungsverhältnisses sein, die für die Grenzfälle in die Zahlwerte für die reinen Komponenten übergeht. Zweitens aber muß die Mischweglänge dem



Gesamtdruck verkehrt proportional sein. Denn auch für beliebige Gemische hängt  $\eta$  vom Druck nicht mehr ab. Nun ist die Stoßzahl stets dem Druckquadrat proportional,  $\eta$  aber der Stoßzahl und dem Weglängenquadrat proportional. Also muß die Mischweglänge wohl (der Faktor  $\sqrt[4]{2}$  ist vorläufig und empirisch aus den Zahlen entnommen) die Form haben:

$$(8) \quad \lambda = \frac{\sqrt[4]{2}}{A \cdot \pi \cdot s^2 \sum C}.$$

Darin sind alle Faktoren außer dem „mittleren“ Molekeldurchmesser  $s$  vom Mischungsverhältnis unabhängig. Die Frage nach der für ihn anzusetzenden Mittelung wird neben der nach der Richtigkeit und Deutung von  $\sqrt[4]{2}$ , die wir einstweilen zu genauerer Erörterung auf später verschieben, zur letzten Frage.

Wir benützen weiter einstweilen

$$(9) \quad s^2 = \left( s_1^2 \frac{C_1}{C_1 + C_2} + s_2^2 \frac{C_2}{C_1 + C_2} \right).$$

Der absolute Zahlwert der  $s$  hängt, wie mehrfach gesagt, von der Erforschung der Temperaturkoeffizienten von  $\eta$  ab und ist deshalb, bis sie zum Ziel führte, der empirischen Forschung nicht streng zugänglich, bzw. nicht hinreichend definiert. Daher sind die Durchmesser  $s_1$  und  $s_2$ , wozwischen  $s$  jedenfalls liegt, mit dieser geringfügigen Unsicherheit belastet.

Wir schreiben jetzt das Ergebnis an, lassen aber wie bisher die von  $\sqrt{T}$  abweichenden Temperaturfunktionen, also die Reinganum-Sutherlandkorrektur oder welche man sonst anwenden will, weg. So kommen wir zur nächsten Gleichung (10). Die dann folgende Gleichung (11) läßt sich, wenn man anstatt der Klammer  $\eta_{12}$  schreibt, aber auch so lesen, daß man in  $\eta_{11}$ ,  $\eta_{12}$  und  $\eta_{22}$  noch jeweils zugehörige Temperaturfunktionen  $\varphi_{11}$ ,  $\varphi_{12}$  und  $\varphi_{22}$  als Faktoren enthalten denkt (z. B.  $e^{-\eta/RT}$  oder dergleichen); in diesem Falle hat man unter den  $\eta_{11}$ ,  $\eta_{22}$  wirkliche, gemessene Reibungen verstanden und sieht dann in  $\eta_{12}$  jenen Summanden, der zu ihrer Summe im Sinn von (11) tritt, damit die meßbare Reibung der Gasmischung  $\eta_m$  herauskommt.

Wir erhalten für jedes binäre Gasgemisch die Gesamt-

reibung als Summe der drei Teilreibungen (worin nur der Zahlenfaktor  $\sqrt{2}$  vorläufig ist):

$$\begin{aligned}
 (10) \quad \left\{ \begin{aligned} \eta_m &= \left( \sqrt{\frac{RT}{\pi^3}} \cdot \frac{\sqrt{2}}{A s^4} \right) \left( \sqrt{M_1} \cdot \frac{C_1^2 s_1^2}{(C_1 + C_2)^2} \right. \\ &\quad \left. + \sqrt{\frac{2(M_1 + M_2)^3}{M_1 M_2}} \cdot \frac{C_1 C_2 s_{12}^2}{(C_1 + C_2)^2} + \sqrt{M_2} \cdot \frac{C_2^2 s_2^2}{(C_1 + C_2)^2} \right) \\ (11) \quad \left\{ \begin{aligned} &= \eta_{11} \left( \frac{s_1}{s} \right)^4 x^2 + \underbrace{\sqrt{2} \left( \sqrt{\frac{2R(M_1 + M_2)^3 T}{\pi^3 M_1 M_2}} \cdot \frac{1}{A s_{12}^2} \right)}_{\eta_{12}} \left( \frac{s_{12}}{s} \right)^4 x(1-x) \\ &\quad + \eta_{22} \left( \frac{s_2}{s} \right)^4 (1-x)^2, \end{aligned} \right. \end{aligned}
 \right.
 \end{aligned}$$

worin  $x$  und  $1-x$  die Molenbrüche sind.

Darin ist natürlich, wie aus der Formel (7) ersichtlich,

$$(12) \quad s_{12} = \frac{s_1 + s_2}{2}.$$

Das in Klammer gesetzte Mittelglied  $\eta_{12}$  hat die Bedeutung der „ungleichteiligen“ Teilreibung. Man kann sie natürlich nie allein für sich beobachten, weil sie praktisch von den „Nebenreaktionen“  $\eta_{11}$  und  $\eta_{22}$  untrennbar ist. Die folgenden Bemerkungen beziehen sich auf ihre Ermittlung aus gemessenen Größen und auf den Einfluß, den sie auf die Wahl des Zahlenfaktors in (6) empirisch gewinnen kann.

Bei Benützung der Formel (11) übt die Wahl des Zahlenfaktors in (6) auf den Zahlwert des 1. und 3. Gliedes in (11) ebensowenig Einfluß, wie das Reinganum-Sutherlandglied, das in den empirischen Werten  $\eta_{11}$  und  $\eta_{22}$  enthalten ist. Das Temperaturglied übt aber auch auf  $\eta_{12}$  praktisch nur einen verschwindenden Einfluß, da es erstens als Faktor in den Zähler tritt und zweitens wegen der Herkunft des  $s_{12}^2$  aus  $s_1$  und  $s_2$ , die mit Reinganum-Sutherlandkorrektur berechnet sein müssen, im Nenner steht. Da nun diese Korrekturen zur Gewinnung des Nenners auf die reinen Komponenten berechnet werden, für den Zähler aber für das „ungleichteilig stoßende Gas 1,2“, d. h. also für Gemisch, so darf man ganz hinreichend genau beide Temperaturfaktoren, den im Nenner und den im Zähler einander gleich setzen und mithin ganz ohne Temperaturkorrektur rechnen. Dadurch kann nur ein Fehler hereinkommen, der von der an sich ge-

ringen Verschiedenheit (einige Prozent) zwischen dem arithmetischen Mittel der 1- und 2-Korrektion einerseits und der Korrektion für das Gemisch — deren genaue Form ohnehin nicht bekannt ist — herrührt. Sie kann aber immerhin die  $\sqrt{2}$  in  $\eta_{12}$  durch einen etwas anderen Zahlenwert ersetzen. Das ist insofern von Belang, als man offenbar unbeeinflusst durch Temperaturfunktion und Zahlenfaktor aus Messungsgrößen allein  $\eta_{12}$  beob. berechnen und mit dem in Gleich. (11) enthaltenen theoretischen  $\eta_{12}$  vergleichen kann. Verbleibt dabei ein kleiner Unterschied, so kann man — falls er für real anzusehen und wirklich so deutbar sein sollte — ihn zum Verschwinden bringen, indem man in Gleichung (6) den Zahlenfaktor danach wählt. Erfahrungsgemäß genügen offenbar kleine Änderungen, wie wir ja auch statt 1 nur auf  $\sqrt[4]{2}$  zu gehen hatten, um die  $\sqrt{2}$  in (11) zu erhalten. Bezüglich des genauen Wertes des in die „mittlere Weglänge“ einzusetzenden Zahlenfaktors bleibt also einstweilen noch ein praktisch ziemlich bedeutungsloses non liquet, das nur durch sehr genaue experimentelle Unterlagen und genaue Verfolgung der Temperaturkoeffizienten an Gemischen behebbar ist.

Für ein beliebig polynäres Gemisch von Gasen tritt keine Schwierigkeit auf. Es bleibt alles ganz analog, denn die Zweierstöße allein reichen (bei Fehlen von Polymeren vgl. oben) aus. Man erhält also stets eine quadratische Form, analog der Gleichung (10) bzw. (11). Gleichung (11) enthält das *Teildruckgesetz* oder *Massenwirkungsgesetz der Gasreibung* und bestätigt sich gut an der Erfahrung.

Die Gasreibung ist danach ein aus Zweierreaktionen zusammengesetzter, infolge eben dieser Zusammengesetztheit nur „relativ bimolekularer“ oder „kryptobimolekularer“ Vorgang, dessen Reaktionsordnung erst bei der Reibung in Gemischen erkennbar wird.

Ganz analog gehen wir in einer weiteren Mitteilung zu den Gesetzen der Wärmeleitung und Diffusion in Gasen über.

Heidelberg, Physikalisch-Chemische Abteilung d. Chem. Universitäts-Instituts, 31. Oktober 1926.

(Eingegangen am 22. November 1926)

## 6. Über die Schmelzkurve des Heliums; von G. Tammann

Hr. W. H. Keesom<sup>1)</sup> hat kürzlich die Koordinaten der Schmelzkurve und der Dampfdruckkurve des Heliums zwischen  $T = 1,13$  und  $4,21^\circ$  mitgeteilt und darauf hingewiesen, daß beide sich nicht schneiden, daß es also einen Tripelpunkt nicht gibt, in dem dampfförmiges, flüssiges und kristallisiertes Helium miteinander im Gleichgewicht sind. Die Schmelzkurve des Heliums,  $a b$ , krümmt sich bei  $T = 1$  so stark zur  $p$ -Achse,

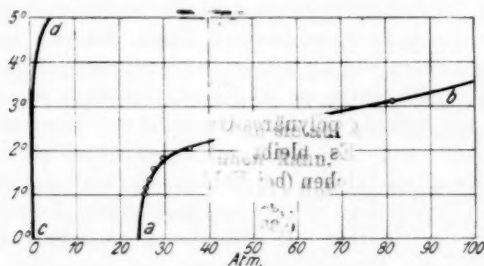


Fig. 1

so daß an einen Schnittpunkt derselben mit der Dampfdruckkurve, die sich eng an die  $T$ -Achse schmiegt,  $cd$ , nicht zu denken ist.

Gleichgewichtskurven, welche bei  $T = 0$  die Druckachse erreichen, müssen senkrecht zur Druckachse diese treffen<sup>2)</sup>, wenn nach Nernst bei  $T = 0$  die Entropiedifferenz zwischen beiden Phasen  $\frac{R_p}{T} = 0$  wird. Dieser Forderung entspricht

1) Compt. rend. 183. S. 190. 1926.

2) Aggregatzustände 1923. S. 71.

die folgende Formel für die Schmelzkurve des Heliums nicht, sie ist daher nur als Interpolationsformel zu betrachten, welche in einem kleinen Temperaturintervall die Beobachtungen wiedergibt. Eine Parabel von der Form  $T^3 = a(p - 24)$ , welche für  $T = 0 \quad \frac{dT}{dp} = \infty$  ergeben würde, kommt für die Schmelzkurve des Heliums nicht in Betracht.

Die Formel lautet:

$$(1) \quad T - 1 = \log(p - 24,0).$$

Wie aus folgender Tabelle zu ersehen ist, gibt diese Formel einen Anschluß innerhalb der Fehlergrenzen an die Beobachtungen zwischen  $T = 1,13^\circ$  und  $2,50^\circ$ . Bei höheren Temperaturen steigt die Temperatur schneller an als dem  $\log(p - 24)$  entspricht, wie aus den  $\Delta$ -Werten der letzten Spalte zu ersehen ist.

Tabelle 1

$T$ °C	$p$ Atm.	$T - 1$	$\log(p - 24)$	$\Delta$
4,21	140,5			
3,61	109,5		1,93	0,68
3,12	81,5		1,76	0,36
2,73	62,8		1,59	0,13
2,40	48,6		1,39	-0,01
2,04	35,7	1,04	1,07	-0,03
1,83	29,8	0,83	0,76	0,06
1,60	27,4	0,60	0,53	0,07
1,36 (1,42)	26,5	0,36 (0,42)	0,40	-0,04 (0,02)
1,13 (1,19)	25,3	0,13 (0,19)	0,11	0,02 (0,08)

Die Gleichung (1) gibt für  $T = 1^\circ$ ,  $p = 25$  Atm. und für  $T = 0$ ,  $p = 24,1$  Atm. Ferner folgt aus ihr:

$$(2) \quad \frac{dT}{dp} = \frac{\log e}{p - 24}.$$

Für  $T = 0$  wird  $\frac{dT}{dp} = \frac{0,43}{0,1} = 4,3^\circ$  pro Atm.  $dT/dp$  erhält also allerdings einen großen Wert, aber nicht den Wert  $\infty$ . Dementsprechend wird auch die Entropiedifferenz,  $R_p/T$ , nicht gleich 0 bei  $T = 0$ , erhält aber einen sehr kleinen Wert.

Verbindet man die Gleichung (2) mit der von Clausius-Clapeyron, so ergibt sich:

$$(3) \quad \frac{\overline{R_p}}{T} = \frac{\Delta v (p - 24)}{\log e}.$$

Für  $T = 0$  und  $p = 24,1$  folgt:

$$\frac{\overline{R_p}}{T} = 0,23 \Delta v \text{ cm/kg.}$$

Obwohl dieser Wert klein ist, ist er doch nicht Null.

Göttingen, Institut für physikalische Chemie.

(Eingegangen 9. November 1926)

**7. Der Einfluß des Sauerstoffs auf das optische Absorptionsvermögen und auf die lichtelektrische Elektronenemission des Kaliums;**  
**von Richard Fleischer**

§ 1

Der Einfluß des Sauerstoffs auf die lichtelektrische Elektronenemission des Kaliums ist mehrfach untersucht. Zuerst zeigten Pohl und Pringsheim<sup>1)</sup>, daß bei Gegenwart von Sauerstoff das selektive lichtelektrische Maximum des Kaliums nicht bei der Wellenlänge  $436\ \mu\mu$ , sondern bei  $405\ \mu\mu$  auftritt. Wiedmann<sup>2)</sup> dagegen fand in seiner ersten Arbeit, die diesen Stoff behandelte, daß infolge des Einwirkens von Sauerstoff auf das Kalium ein ausgeprägtes Maximum für die Linie  $405\ \mu\mu$  nicht festgestellt werden konnte. Die hier verwendeten Zellen waren Glaszellen. Später wiederholte Wiedmann<sup>3)</sup> die Versuche mit Kaliumzellen, die mit einem Quarzstopfen versehen waren. Das Kalium wurde durch Entgasung so unempfindlich gemacht, daß es keine selektive Wirkung bei  $436\ \mu\mu$  zeigte. Beim Hinzulassen von Sauerstoff trat nunmehr ein Maximum bei  $313\ \mu\mu$  auf.

Wenn auch diese Befunde von Pohl und Pringsheim einerseits und Wiedmann andererseits nicht vollkommen übereinstimmen, so zeigen sie doch, daß die spektrale Lage des selektiven lichtelektrischen Maximums von der Art des vom Kalium ad- und absorbierten Gases beeinflusst wird.

In früheren Arbeiten<sup>4) 5)</sup> konnte dargelegt werden, daß bei Bezug auf Einheiten des auffallenden Lichtes die Ent-

1) R. Pohl und P. Pringsheim, Verh. d. D. Phys. Ges. 15. 625. 1913.

2) G. Wiedmann, Verh. d. D. Phys. Ges. 18. 333. 1916.

3) G. Wiedmann, Jahrb. d. Radioakt. u. Elektr. 19. 135. 1922.

4) R. Fleischer u. H. Dember, Ztschr. f. techn. Phys. 7. S. 133. 1926.

5) R. Fleischer, Ann. d. Phys. 82. S. 75. 1927.

gasung des Kaliums ein Verschieben des selektiven Maximums nach kurzen Wellenlängen bedingt. Da aber gleichzeitig das optische Absorptionsvermögen des Kaliums geändert wird, so kann der bei Bezug auf Einheiten des auffallenden Lichtes selektive lichtelektrische Effekt wenigstens von einem gewissen Entgasungszustande ab bei Bezug auf Einheiten des absorbierten Lichtes als normaler lichtelektrischer Effekt dargestellt werden. Das bedeutet, die selektive Elektronenemission ist von einem bestimmten Entgasungszustande an der erhöhten optischen Lichtabsorption zuzuschreiben.

In den oben angeführten Arbeiten von Pohl und Pringsheim sowie von Wiedmann wurde nicht gleichzeitig mit der Lichtelektrizität die Lichtabsorption gemessen. Es bleibt deshalb noch immer die Frage offen, in welchem Sinne diese durch die Gegenwart von Sauerstoff beeinflusst wird, und ob das in Gegenwart von Sauerstoff bei kürzerer Wellenlänge auftretende selektive lichtelektrische Maximum allein auf erhöhte Lichtabsorption zurückzuführen ist, oder ob die lichtelektrische Elektronenemission auch selektiv bleibt, wenn sie auf Einheiten des absorbierten Lichtes bezogen wird.

## § 2

An einer einfachen Photometrierzelle mit Quarzfenster wurden zuerst die Oberflächenveränderungen sowie die Bedingungen studiert, bei denen die lichtelektrische Elektronenemission in Gegenwart von Sauerstoff meßbar wird. Das Kalium wurde durch lang anhaltende Destillation entgast und danach Sauerstoff bis zu 10 mm Quecksilbersäule Druck zugelassen. Die Kaliumoberfläche färbte sich im Augenblicke dunkelblau bis schwarz. Die Farbe stammte von einem dichten sammetartigen Beschlag her. Der Sauerstoff wurde bis  $10^{-5}$  mm Quecksilbersäule Druck wieder abgepumpt und die Zelle abgeschmolzen.

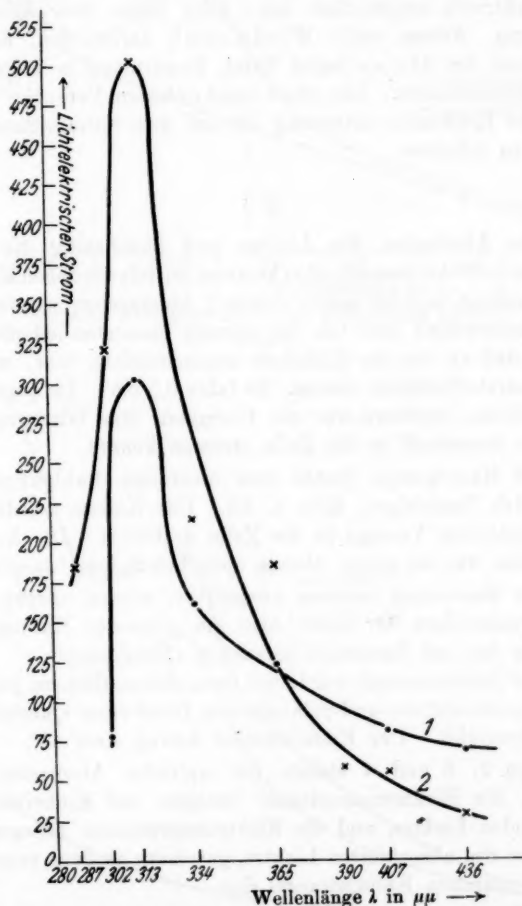
Eine Messung ergab, daß der Beschlag lichtelektrisch vollkommen unempfindlich war.

Durch Erwärmung des Kaliums bis zum Schmelzpunkt entfärbte sich die Kaliumoberfläche. Die abgekühlte Kaliumoberfläche zeigte keinerlei Färbung mehr.

Fig. 1 gibt zwei Meßreihen an dieser Zelle wieder.



Kurve 1, Fig. 1 ist sofort nach dem Reinigen der Kaliumoberfläche aufgenommen. Sie zeigt ein sehr scharfes Maximum bei  $313 \mu\mu$ .



Lichtelektrische Emission, bezogen auf Einheiten des auffallenden Lichts  
Fig. 1

Kurve 2, Fig. 1 zeigt den lichtelektrischen Effekt zwei Monate später. Das Maximum ist noch angestiegen. Außer-

dem hat eine sehr starke Zunahme der Lichtelektronenemission bei kürzeren Wellenlängen stattgefunden.

Wiedmann<sup>1)</sup> zeigt, daß der schwarze Kaliumbeschlag lichtelektrisch empfindlich ist. Dies findet hier keine Bestätigung. Ferner weist Wiedmann<sup>2)</sup> darauf hin, daß das Maximum bei  $313 \mu$  leicht durch Erwärmung in bester Gasleere verschwindet. Die oben beschriebenen Versuche zeigen, daß das Erwärmen notwendig ist, um den Kalium-Sauerstoffeffekt zu erhalten.

### § 3

Die Absorption des Lichtes und gleichzeitig die lichtelektrische Elektronenemission kommen mittels derselben Methode zur Messung, wie sie schon früher<sup>3)</sup> beschrieben wurde. Die Zelle unterschied sich von der damals benutzten lediglich dadurch, daß an sie ein Kölbchen angeschmolzen war, welches als Sauerstoffbehälter diente. Es faßte  $0,5 \text{ cm}^3$ . Im gegebenen Augenblicke zertrümmerte ein Eisenkern eine Glasspitze, so daß der Sauerstoff in die Zelle strömen konnte.

Als Hauptpumpe diente eine einstufige Stahlpumpe von Leybolds Nachfolger, Köln a. Rh. Das Kalium wurde über eine fünfstufige Vorlage in die Zelle destilliert. Die Kaliumoberfläche war zu einem ebenen optischen Spiegel ausgebildet.

Die Messungen wurden ausgeführt, einmal direkt nach dem Abschmelzen der Zelle, also am entgasten Kalium, und dann an der mit Sauerstoff beladenen Oberfläche.

Der Kaliumspiegel wurde mit monochromatischem, parallel, unpolarisiertem und polarisiertem Licht einer Quecksilberlampe bestrahlt. Der Einfallswinkel betrug stets  $45^\circ$ .

Figg. 2, 3 und 4 stellen die optische Absorption des Lichtes, die Elektronenemission bezogen auf Einheiten des auffallenden Lichtes, und die Elektronenemission bezogen auf Einheiten des absorbierten Lichtes, gemessen an dem entgasten ebenen optischen Kaliumspiegel dar.

1) G. Wiedmann, Verh. d. D. Phys. Ges. 18. 333. 1916.

2) G. Wiedmann, Jahrb. d. Radioakt. u. Elektr. 19. 112. 1922.

3) R. Fleischer u. H. Dember, Ztschr. f. techn. Phys. 7.

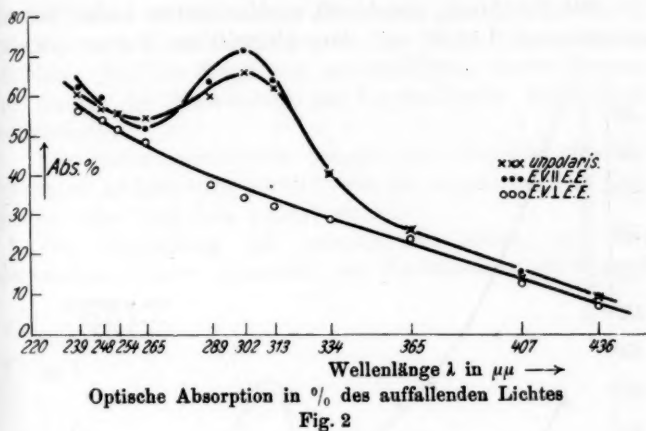


Fig. 2

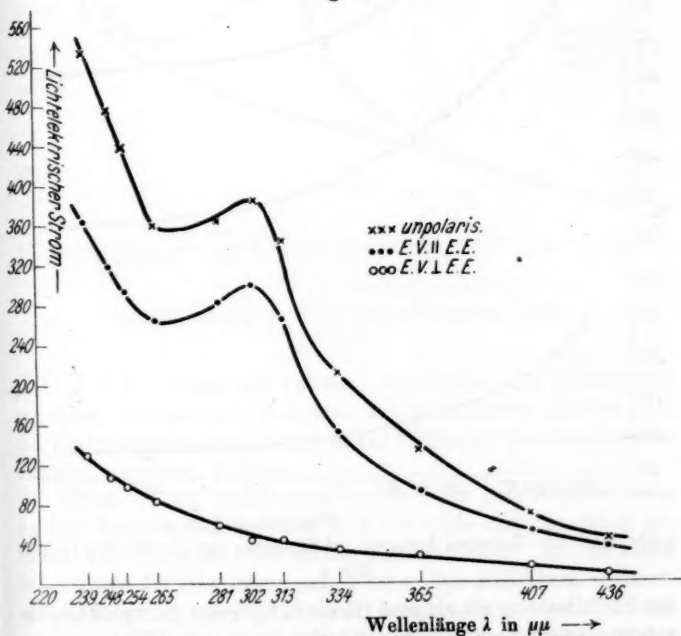


Fig. 3

Bei Belichtung, sowohl mit unpolarisiertem Licht, wie mit polarisiertem Lichte, mit dem elektrischen Vektor parallel

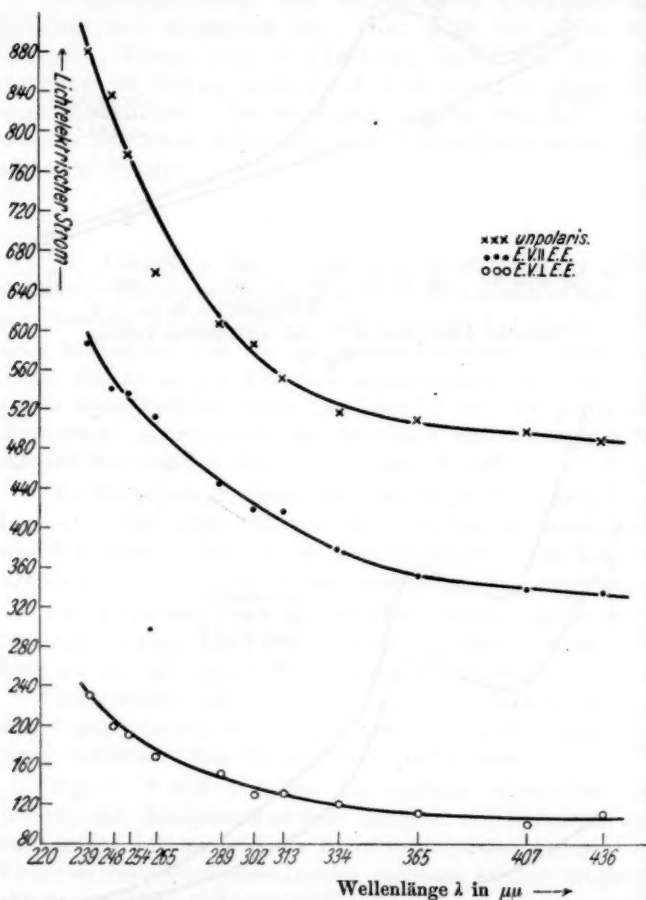


Fig. 4  
Lichtelektrische Emission bezogen auf Einheiten des absorbierten Lichtes

zur Einfallsebene schwingend (E.V. || E.E.), zeigt die optische Absorption sowie die Elektronenemission bezogen auf Einheiten des auffallenden Lichtes, ein Maximum bei der Wellenlänge 302  $\mu\mu$ .

In den früher veröffentlichten Messungen war nur gelungen, das Maximum durch Entgasung bis zur Welle  $313\text{ }\mu\mu$  zu verschieben. Daß die Entgasung weitergetrieben werden konnte, ist offenbar der Verwendung der Leyboldschen Stahlpumpe zu verdanken.

Die Elektronenemission bezogen auf Einheiten des absorbierten Lichtes wird normal, wie für fortgeschrittene Entgasung schon mehrfach gezeigt wurde.

Bei Bestrahlung mit polarisiertem Lichte, mit dem elektrischen Vektor senkrecht zur Einfallsebene schwingend

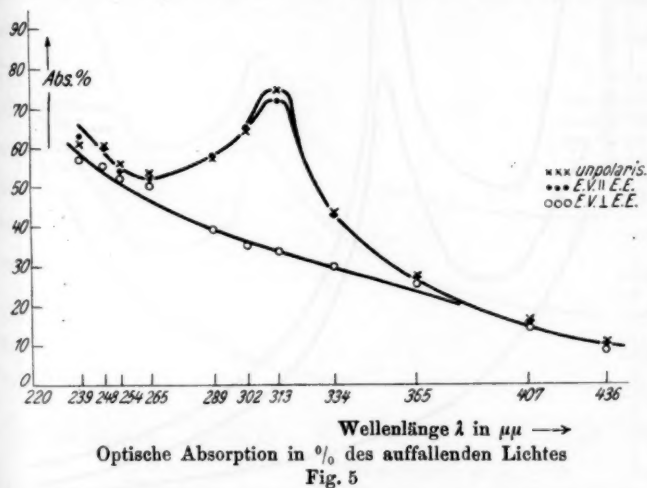
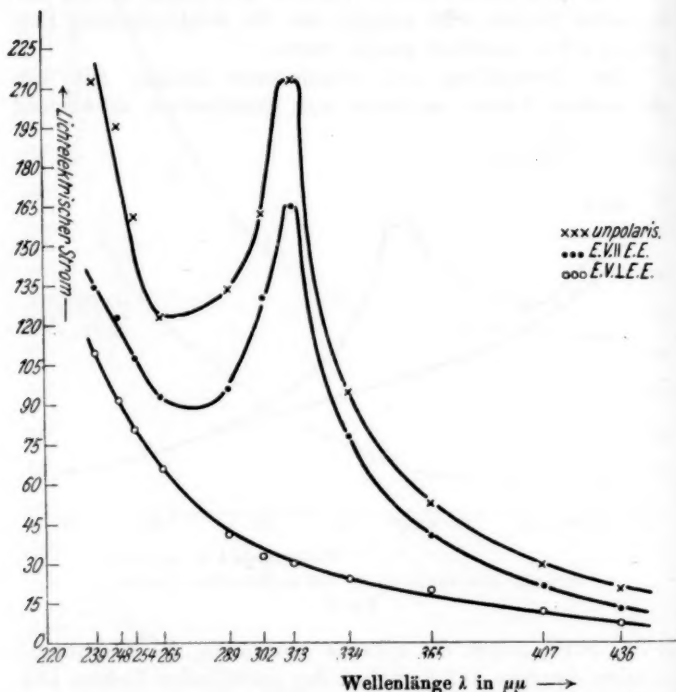


Fig. 5

(E.V.  $\perp$  E.E.), zeigen die optische Absorption, die Elektronenemission, bezogen auf Einheiten des auffallenden Lichtes und die Elektronenemission bezogen auf Einheiten des absorbierten Lichtes normalen Verlauf.

Nach diesen Messungen wurde das Sauerstoffkölbchen mittels Eisenkernes geöffnet und die Zelle mit Sauerstoff gefüllt. Der Kaliumspiegel färbte sich stahlblau. An einzelnen Stellen war die Oberfläche aufgerissen. Der stahlblaue, sammetartige Beschlag mußte entfernt werden, um einen ebenen optischen Spiegel zu erhalten, damit die hier auszuführenden Messungen mit den oben angeführten verglichen werden konnten.

Figg. 5, 6 und 7 stellen die optische Absorption des Lichtes, die Elektronenemission bezogen auf Einheiten des auffallenden Lichtes und die Elektronenemission bezogen auf Einheiten des absorbierten Lichtes, gemessen an einem ebenen optischen, sauerstoffhaltigen Kaliumspiegel dar. Bei Belichtung, sowohl



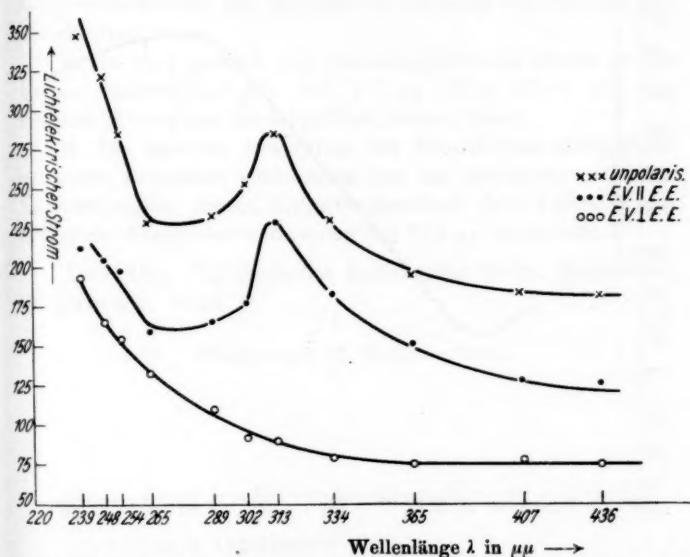
Lichtelektrische Emission bezogen auf Einheiten des auffallenden Lichtes

Fig. 6

mit unpolarisiertem Licht, als auch mit polarisiertem Licht, mit dem elektrischen Vektor parallel zur Einfallsebene schwingend, zeigt die optische Absorption, sowie die Elektronenemission bezogen auf Einheiten des auffallenden Lichtes, ein Maximum bei 313  $\mu\text{m}$ . Wird die Elektronenemission auf Einheiten des absorbierten Lichtes bezogen, so bleibt der

selektive lichtelektrische Effekt bei  $313 \mu\mu$  auch jetzt noch bestehen.

Beim Einstrahlen von polarisiertem Lichte, mit dem elektrischen Vektor senkrecht zur Einfallsebene schwingend, erhalten wir für die optische Absorption des Lichtes, für die Elektronenemission bezogen auf Einheiten des auffallenden Lichtes und für die Elektronenemission bezogen auf Einheiten



Lichtelektrische Emission bezogen auf Einheiten des absorbierten Lichtes

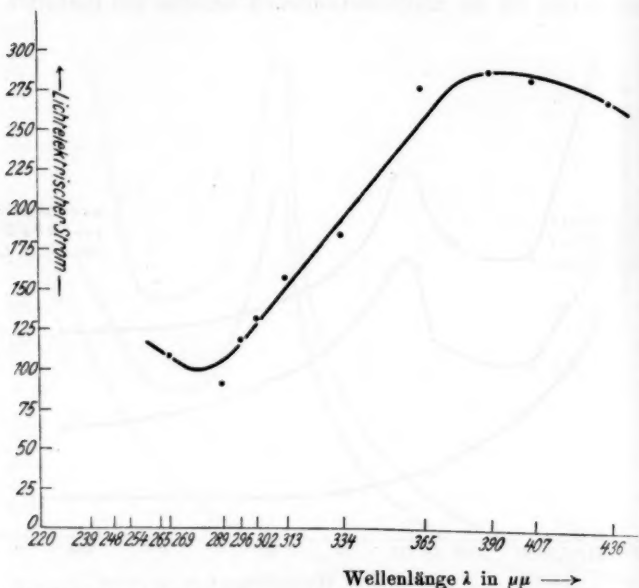
Fig. 7

des absorbierten Lichtes normalen Verlauf, wie beim entgasten Kalium.

Die angeführten Untersuchungen zeigen, daß das mit Sauerstoff geimpfte Kalium bei Bezug auf Einheiten des absorbierten Lichtes lichtelektrisch selektiv bei der Welle  $313 \mu\mu$  ist, vorausgesetzt, daß der elektrische Vektor des auffallenden Lichtes eine Komponente senkrecht zur Spiegeloberfläche besitzt. Das Maximum ist nicht allein auf die erhöhte optische Absorption des Lichtes bei  $313 \mu\mu$  zurückzuführen.

## § 4

Die Zelle wurde etwa 14 Tage stehen gelassen, um ihr Zeit zu geben, aus den Siegellackkittungen der Quarzfenster Gase aufzunehmen. Es wird auch Luft durch die Kittungen in die Zelle eingetreten sein. Die Resultate der dann ausgeführten Messungen gibt Fig. 8 wieder.



Lichtelektrische Emission bezogen auf Einheiten des auffallenden Lichtes  
Fig. 8

Das Maximum bei 313  $\mu\mu$  ist verschwunden. Es hat sich ein breiter Rücken zwischen 365  $\mu\mu$  und 436  $\mu\mu$  mit dem Maximum bei 390  $\mu\mu$  ausgebildet. Es kann dieses Maximum als eine Überlagerung des Kalium-Sauerstoffmaximums bei 313  $\mu\mu$  und des Kalium-Wasserstoffmaximums bei 436  $\mu\mu$  betrachtet werden.

## § 5. Zusammenfassung

1. Es werden frühere optische und lichtelektrische Messungen am entgasten Kalium bestätigt.



2. Während früher durch Entgasen des Kaliums das Maximum der optischen Absorption und das Maximum der Lichtelektronenemission bezogen auf Einheiten des auffallenden Lichtes bis zur Wellenlänge  $313 \mu\mu$  verschoben werden konnte, ist es gelungen, die Verschiebung bis  $302 \mu\mu$  durchzuführen.

3. Die spektrale Lage der selektiven lichtelektrischen Elektronenemission des Kaliums ist abhängig von der Art des absorbierten Gases.

4. Es wird gezeigt, daß das lichtelektrische Maximum des Kalium-Sauerstoffspiegels bei  $313 \mu\mu$  nicht allein auf die optische Absorption zurückgeführt werden kann.

5. Die optische Absorption des Kalium-Sauerstoffspiegels ist nicht wesentlich verschieden von der desjenigen entgasten Kaliumspiegels, dessen Entgasungszustand dem Auftreten des optischen Absorptionsmaximums bei  $313 \mu\mu$  entspricht.

Dresden, Physikalisches Institut der Techn. Hochschule,  
im November 1926.

(Eingegangen 22. November 1926)

**8. Über den Elektronenaustritt aus Metallen  
unter Wirkung hoher Feldstärken (Feldströme);  
von G. Hoffmann**

(Bemerkungen zu einer Arbeit von Hrn. Rother)

Durch eine kürzlich erschienene Arbeit von F. Rother<sup>1)</sup> sind Unterschiede in Versuchsergebnissen zwischen seinen früheren Arbeiten und meinen Arbeiten weitgehend beseitigt worden. Rother befindet sich jetzt in bester qualitativer und quantitativer Übereinstimmung mit meinen Beobachtungen.<sup>2)</sup> Ich konstatierte, daß in einem gewissen Bereich eine Spannungsänderung von einigen Prozent eine Stromsteigerung im Verhältnis 1:10 hervorruft, so daß von einer „kritischen Feldstärke“ gesprochen werden kann, die zur Auslösung eines gut meßbaren Stromes erforderlich ist. Als gut meßbar galt für meine Anordnung ein Strom von  $10^{-16}$  Amp.; über  $1 \cdot 10^{-15}$  Amp. wurde selten hinausgegangen. Die kritische Feldstärke wurde für eine Reihe von polierten Metallen bestimmt, die Werte lagen alle oberhalb von  $2 \cdot 10^6$  Volt/cm, der höchste Wert wurde für Platiniridium gefunden mit  $4,8 \cdot 10^6$  Volt/cm. Die benutzten Elektrodenabstände lagen zwischen 30 und 500  $\mu\mu$ . Rother publiziert jetzt ganz ähnliche Charakteristiken mit starkem Stromanstieg oberhalb einer bestimmten Spannung und gibt für das von ihm ausschließlich untersuchte Tantal die kritische Feldstärke mit  $8,5 \cdot 10^6$  Volt/cm an. Als gut meßbarer Strom hat etwa  $1 \cdot 10^{-10}$  Ampere zu gelten, da mit Galvanometer beobachtet wird. Früher hatte Rother<sup>3)</sup> Charakteristiken an-

1) F. Rother, Ann. d. Phys. 81. S. 317. 1926.

2) G. Hoffmann, Phys. Zeitschr. 11. S. 961. 1910; 22. S. 422. 1921; 24. S. 109. 1923. Vgl. besonders Zeitschr. f. Phys. 4. S. 363. 1921.

3) F. Rother, Phys. Zeitschr. 12. S. 671. 1911; 23. S. 423. 1922; Ann. d. Phys. 44. S. 1238. 1914; Ber. d. Sächs. Ges. d. Wissensch. 65. S. 214. 1913.

gegeben, die eine Gültigkeit des Ohmschen Gesetzes, also die Existenz einer Zwischenschicht von hohem Widerstand anzeigen. Der Unterschied der neuen gegen die alte Versuchsanordnung liegt darin, daß mit erheblich größeren Elektrodenabständen gearbeitet wird von etwa 0,01 mm, daß die Tantal-elektroden durch starkes Glühen entgast und im höchsten Vakuum untersucht werden. Bei diesen Bedingungen ist es möglich, gut reproduzierbare Messungen mit Spannungen bis zu 12500 Volt und Stromstärken bis zu  $10^{-6}$  Ampere durchzuführen, ohne daß die Elektroden merklich verändert werden.

Die von mir bei meinen Messungen mit kleinen Abständen und niedrigen Spannungen als unbedingt notwendige Kautelen geforderte Beschränkung auf minimalste Stromübergänge, Vermeidung der Kontaktprobe, statt dessen elektrostatische Abstandsmessung usw., waren bei der Rother'schen Anordnung nicht notwendig. Daraus darf man aber nicht mit Rother schließen, daß sie überhaupt unnötig sind; sonst hätte ich eben nicht meine jetzt bestätigten Ergebnisse erzielt.

Das Hauptergebnis meiner Arbeit 1921 sah ich im besonderen darin, daß ich deutliche Unipolarität der Stromleitung bei Elektroden aus verschiedenem Material erzielte, Verhältnis der Stromstärken in beiden Richtungen bis zu 1:400, was mich veranlaßte, den Mechanismus der beobachteten Entladung als einen Elektronenausritt unter Wirkung hoher Feldstärken aufzufassen. Diese Messungen sind noch nicht von Rother bestätigt, da er nur gleiches Material anwandte. Rother bezweifelt aber meine Messungen aus allgemeinen Erwägungen heraus und unter Bezugnahme auf Messungen von Rohmann.<sup>1)</sup> Meiner Meinung nach müßte Rother jetzt, da er meine Messungen mit gleichen Elektroden bestätigt hat, auch die Richtigkeit meiner Messungen mit ungleichen Elektroden als wahrscheinlich annehmen. Die Rohmann'schen Messungen können nicht als Gegenbeweise angesehen werden, da die obengenannten notwendigen Kautelen nicht erfüllt sind, zum Beispiel waren die Stromstärken mehr als 10 Millionenmal größer.<sup>2)</sup>

1) H. Rohmann, Zeitschr. f. Phys. 31. S. 311. 1925.

2) G. Hoffmann, Zeitschr. f. Phys. 31. S. 882. 1925.

Im Zusammenhange hiermit möchte ich auf eine neue Arbeit von Millikan und Eyring<sup>1)</sup> hinweisen, wo bei dünnen Wolframdrähten, die als Kathode zentrisch in einem Rohr ausgespannt sind, im höchsten Vakuum „Feldströme“ bis zu  $10^{-4}$  Ampere beobachtet werden. Die Angaben über kritische Feldstärken gehen bis zu  $4,3 \cdot 10^6$  Volt/cm.

Königsberg, I. Physikalisches Institut.

---

1) R. A. Millikan u. C. F. Eyring, Phys. Rev. 27. S. 51. 1926.

(Eingegangen 17. November 1926)

---

### 9. Über den Comptoneffekt; von E. Schrödinger

Nach der Wellentheorie des Lichtes lassen sich bekanntlich alle Änderungen der *Frequenz* und der *Wellennormale* auf Grund sehr einfacher und allgemeiner Betrachtungen über die *Phase* vorhersagen, ohne auf irgendwelche Details des Vorgangs einzugehen. Ich denke an Überlegungen von der folgenden Art: eine Lichtwelle mit der Phase

$$2\pi\nu \left[ t - \frac{n}{c}(ax + \beta y + \gamma z) \right]$$

falle aus der Richtung der positiven  $z$  auf die  $xy$ -Ebene, welche die Trennungsfläche zweier Medien mit den Brechungsindizes  $n$  (für  $z > 0$ ) und  $n'$  (für  $z < 0$ ) bilde. Setzt man die gebrochene Welle an mit der Phase

$$2\pi\nu' \left[ t - \frac{n'}{c}(a'x + \beta'y + \gamma'z) + \delta \right]$$

und verlangt für  $z = 0$  eine *konstante*, das heißt von  $x, y, t$  unabhängige Phasendifferenz, so ergibt sich

$$\nu' = \nu, \quad n'a' = n\alpha, \quad n'\beta' = n\beta,$$

d. h. die Snelliusschen Brechungsgesetze. Die Schlußweise ist so allgemein, daß sie z. B. unverändert auch für Kristalle gilt. Sie ist auch ohne weiteres auf bewegte Trennungsflächen übertragbar. Ein detaillierteres Eingehen auf den elektromagnetischen Vorgang wird immer erst nötig, wenn man sich auch für die *Intensitäten* interessiert (Fresnelsche Reflexionsformeln).

Wenn nun die Vermutung zutrifft, daß wir in den de Broglieschen Wellen ein der Wellenoptik ebenbürtiges Mittel in der Hand haben zur Beherrschung derjenigen Vorgänge, die früher ausschließlich als Korpuskelbewegungen aufgefaßt worden waren, so ist zu erwarten und zu fordern, daß wir auf Grund ganz einfacher Phasenbetrachtungen von der

oben angeführten Art die beim Comptoneffekt auftretende Richtungs- und Frequenzänderung der Ätherwelle in ihrem Zusammenhang mit der Geschwindigkeitsänderung des Elektrons verständlich machen können. Denn auch die letztere ist ja nach de Broglies Auffassung beschreibbar als Richtungs- und Frequenzänderung einer Welle, nämlich einer de Broglie-Welle. Ein genaueres Eingehen auf die Wellenmechanik des Vorganges, wie W. Gordon<sup>1)</sup> es kürzlich mit vollem Erfolg durchgeführt hat, wird erst zur Bestimmung der Intensitäten nötig sein. Da letztere nun ziemlich langwierig und verwickelt ist, dürfte die im folgenden mitgeteilte einfache und anschauliche Betrachtung, die alles *außer* der Intensität liefert, immerhin ganz erwünscht sein.

Wir knüpfen an ein Resultat der klassischen Optik an. „Wenn in einem durchsichtigen, homogenen, isotropen Medium, dessen Brechungsindex von seiner Dichte abhängt, ein Lichtstrahl von der Wellenlänge  $\lambda$  eine Kompressionswelle (Schallwelle) von der Wellenlänge  $\Lambda$  kreuzt, so wird, wie L. Brillouin<sup>2)</sup> durch rein klassische Rechnung gezeigt hat, der Lichtstrahl an den Schallwellenebenen teilweise regulär reflektiert, sofern zwischen den beiden Wellenlängen und dem Glanzwinkel  $\vartheta$  die aus der Theorie der Röntgenstrahlreflexion wohlbekannte Braggsche Beziehung

$$(1) \quad 2\Lambda \sin \vartheta = \lambda$$

für Reflexion *erster* Ordnung ( $= \lambda$ , nicht  $= k\lambda$ ) besteht. Dies ist angenähert gesprochen, sofern man die Lichtgeschwindigkeit als sehr groß ansehen kann gegen die Schallgeschwindigkeit. Genauer gesagt verhält es sich wie an einem *bewegten* Spiegel: der Reflexionswinkel ist dem Einfallswinkel nicht genau gleich, der Lichtstrahl erleidet Dopplerverschiebung, und auch (1) ist so zu korrigieren, wie es für einen *bewegten* Kristall der Fall wäre“.

Diese Sätze sind einer älteren Arbeit entnommen<sup>3)</sup>, in

1) W. Gordon, Ztschr. f. Phys. 40. S. 117. 1926. Hr. Gordon war so freundlich, mir Einsicht in sein Manuskript zu gewähren, wodurch ich zu der folgenden einfachen Darstellung geführt wurde, die in nuce auch Hrn. Gordons Behandlung zugrunde liegt.

2) L. Brillouin, Annales de Phys. 17. S. 88. 1923.

3) E. Schrödinger, Physik. Zeitschr. 25. 89. 1924.

welcher sodann mit Befriedigung festgestellt wird, daß das Brillouinsche Resultat sich auch aus der Annahme eines quantenhaften Energie- und Impulsaustausches zwischen den beiden Wellen gewinnen läßt. Man war damals eben der Meinung, daß unsere ganze Naturerklärung in letzter Linie auf solchen Quantenbilanzen aufbauen müsse und freute sich jedesmal, wenn ein vertrauenswürdiges klassisches Resultat sich mühelos von der alten auf die neue Basis herüberschieben ließ. Wir gehen jetzt sozusagen den umgekehrten Weg. Wir zeigen, daß sich in enger Anlehnung an das oben genannte Brillouinsche Resultat eine wellenmechanische Deutung der Comptonschen Beziehungen geben läßt, welche nicht minder einfach ist als die quantenmäßige Impuls-Energiebetrachtung.

Eine ebene Sinuswelle

$$(2) \quad \psi \sim e^{\frac{2\pi i}{h} \left[ h\nu t - \frac{h\sqrt{\nu^2 - \nu_0^2}}{c} (\alpha x + \beta y + \gamma z) \right]},$$

wobei

$$\alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2 = 1, \quad \nu_0 = m_0 c^2/h$$

( $m_0$  = Ruhmasse des Elektrons,  $h$  = Planckkonstante,  
 $c$  = Lichtgeschwindigkeit),

genügt im feldfreien Raum der in letzter Zeit von vielen Seiten<sup>1)</sup> aufgestellten relativistischen  $\psi$ -Wellengleichung:

$$\Delta \psi - \frac{1}{c^2} \ddot{\psi} - \frac{4\pi^2 \nu_0^2}{c^2} \psi = 0,$$

und gehört nach de Broglie zu einem Elektron, das mit der Energie  $h\nu$  in der Richtung  $\alpha, \beta, \gamma$  bewegt ist. Daraus errechnet man in bekannter Weise, daß

$$\frac{h\nu}{c}, \quad \frac{h\sqrt{\nu^2 - \nu_0^2}}{c} \cdot \alpha, \quad \frac{h\sqrt{\nu^2 - \nu_0^2}}{c} \cdot \beta, \quad \frac{h\sqrt{\nu^2 - \nu_0^2}}{c} \cdot \gamma$$

der Vierervektor „Energie-Impuls“ des korrespondierenden Elektrons ist. Vom Standpunkt der Welle wollen wir ihn als „Vierervektor Ausbreitung“ bezeichnen, und zwar wollen wir

1) O. Klein, Zeitschr. f. Phys. 37. S. 895. 1926; E. Schrödinger, Ann. d. Phys. 81. S. 109. 1926; V. Fock, Zeitschr. f. Phys. 38. S. 242. 1926; Th. De Donder u. H. van den Dungen, Compt. rend., 5. Juli 1926; L. de Broglie, Compt. rend., 26. Juli 1926; J. Kudar, Ann. der Physik 81. S. 632. 1926; W. Gordon, a. a. O.

mit diesem Ausdruck belegen die Koeffizienten von  $ct$ ,  $-x$ ,  $-y$ ,  $-z$  in der Phase (nach Ablösung des Faktors  $\frac{2\pi}{h}$ ) für eine ganz beliebige ebene Sinuswelle, sei es  $\psi$ -Welle, sei es Ätherwelle, sei es sonst etwas. „Ausbreitung“ ist also ein rein wellenkinematischer Begriff und hat die Komponenten

$$(3) \quad \frac{h}{c} \cdot \text{Frequenz}, \quad \frac{h\alpha}{\text{Wellenlänge}}, \quad \frac{h\beta}{\text{Wellenlänge}}, \quad \frac{h\gamma}{\text{Wellenlänge}},$$

wenn  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  die Richtungskosinus der Wellennormale. Für eine Ätherwelle fallen diese Größen ebenfalls mit den quantentheoretischen Werten von Energie und Impuls zusammen. Doch sollen diese Hinweise auf Quantengrößen nur dazu dienen, uns hinterdrein die Identifizierung unseres Resultats mit dem Comptonschen zu erleichtern — wir operieren mit dem rein wellenkinematischen Begriff (3) der Ausbreitung. — Unter dem *Dreiervektor* Ausbreitung verstehen wir natürlich die Projektion auf den Raum, d. h. den Vektor (3) unter Fortlassung der ersten Komponente.

Nach der bisher stets bewährten Hypothese der Wellenmechanik kommt nun nicht der  $\psi$ -Funktion selbst, sondern dem Quadrat ihres Absolutbetrages physikalische Bedeutung zu, und zwar die Bedeutung: Dichte der Elektrizität.<sup>1)</sup> Eine einzelne  $\psi$ -Welle vom Typus (2) erzeugt also eine räumlich und zeitlich konstante Dichteverteilung. Superponieren wir jedoch deren zwei — die Konstanten der zweiten seien  $\nu'$ ,  $\alpha'$ ,  $\beta'$ ,  $\gamma'$  — so erkennt man leicht, daß durch ihr Zusammenwirken eine „Welle elektrischer Dichte“ entsteht mit einem Ausbreitungsvektor, welcher die Vektordifferenz der Ausbreitungsvektoren der beiden konstituierenden  $\psi$ -Wellen ist. Nennen wir die letzteren Vektoren symbolisch  $A$ ,  $A'$ , so ist also derjenige der Dichtewelle<sup>2)</sup>

$$(4) \quad D = A - A'.$$

Diese Dichtewelle ist es nun, welche an die Stelle der Schallwelle bei Brillouin tritt. Wenn wir die Annahme machen,

1) Die relativistische Verfeinerung dieses Ansatzes (W. Gordon, a. a. O.) ändert in unserem Falle nichts.

2) Das Vorzeichen ist von geringem Belang, da es lediglich die Rolle der beiden  $\psi$ -Wellen vertauscht.



daß an ihre eine Lichtwelle als an einem bewegten Spiegel, jedoch unter Erfüllung des Braggschen Gesetzes, gespiegelt wird, dann stehen, wie wir zeigen werden, unsere vier Wellen: die beiden  $\psi$ -Wellen  $A$  und  $A'$  und die einfallende und die gespiegelte Lichtwelle genau in der Comptonschen Beziehung. Der Unterschied gegenüber dem Brillouinschen Fall der Reflexion an einer Schallwelle ist nur ein quantitativer, sofern die Geschwindigkeit unserer Dichtewelle  $D$  im allgemeinen nicht klein ist gegen die Lichtgeschwindigkeit; vielmehr können beliebige Werte bis zur Lichtgeschwindigkeit auftreten (aber niemals Überlichtgeschwindigkeit, was man leicht nachrechnet).

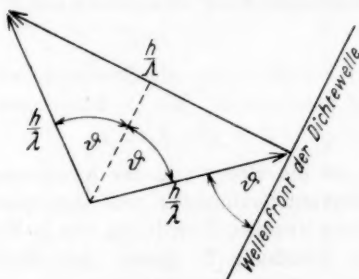


Fig. 1

Der Beweis unserer Behauptung ist leicht zu erbringen. Wir brauchen nämlich gar nicht wirklich die Reflexion am *bewegten* Spiegel zu untersuchen. Da alle vier Wellen und natürlich auch ihre Ausbreitungsvektoren gegen Lorentztransformation invariant sind, können wir durch eine solche die Dichtewelle auf Ruhe transformieren. Die erste (zeitliche) Komponente ihres Ausbreitungsvektors wird dann Null. Ferner ändern sich dann Frequenz (und Wellenlänge) der Lichtwelle bei der Reflexion *nicht*, d. h. die zeitliche Komponente *ihrer* Ausbreitungsvektors bleibt bei der Reflexion ungeändert. Endlich gilt die Braggsche Beziehung genau in der Form (1), wenn  $\lambda$  die Wellenlänge der Lichtwelle,  $\lambda'$  diejenige der Dichtewelle,  $\vartheta$  den Glanzwinkel bezeichnet. Sie läßt sich in die Gestalt bringen:

$$(5) \quad 2 \frac{h}{\lambda} \sin \vartheta = \frac{h}{\lambda'},$$

welche wir durch beistehende Fig. 1 erläutern, in der auch die Gleichheit des Reflexionswinkels mit dem Einfallswinkel berücksichtigt ist.

(5) drückt also aus, daß der Dreiervektor der einfallenden Lichtwelle, vermehrt um den Dreiervektor von  $D$ , gleich dem Dreiervektor der reflektierten Lichtwelle ist. Die analoge Beziehung gilt aber nach dem oben Gesagten auch für die zeitlichen Komponenten: diese ist ja *Null* für  $D$  und bleibt *ungeändert* für die Lichtwelle bei der Reflexion. Nennen wir  $L$  bzw.  $L'$  die Vierervektoren Ausbreitung für die einfallende bzw. reflektierte Lichtwelle, so können wir all das in die einzige Vierervektorgleichung zusammenfassen<sup>1)</sup>

$$(6) \quad L + D = L',$$

welche nun für ein beliebiges vierdimensionales Koordinatensystem Geltung haben muß. Mit (4) kombiniert ergibt sie

$$(7) \quad L + A = L' + A'.$$

Mit Rücksicht auf die Bedeutung der Komponenten von  $L, L'$  nach der Lichtquantenauffassung und derjenigen von  $A, A'$  nach der de Broglieschen Zuordnung von  $\psi$ -Wellen zu Elektronen stimmt Gleichung (7) genau mit dem Ansatz der Comptonschen Energieimpulstheorie des Comptoneffekts überein.

Ganz interessant ist es, die *volle Reziprozität* zwischen den  $\psi$ -Wellen einerseits und den Lichtwellen andererseits zu beachten. Die Erscheinung ließe sich ganz ebensogut auffassen als Braggsche Reflexion einer  $\psi$ -Welle an dem von zwei sich kreuzenden Lichtwellen erzeugten System von *Interferenzfransen*. In dem oben benützten ausgezeichneten Koordinatensystem *ruht* dasselbe und ist identisch mit O. Wieners System stehender Lichtwellen. Die Beziehungen (4) und (6) sagen aus, daß das Interferenzfransensystem und die Dichtewelle koinzidieren, beide haben den Ausbreitungsvektor  $D$ . Das ausgezeichnete Koordinatensystem ist genau dasjenige, welches W. Pauli<sup>2)</sup> einmal zum Studium des Comptoneffekts als das bequemste befunden hat.

1) Das Vorzeichen von  $D$  in (6) ist von geringem Belang, da es lediglich die Rolle der beiden Lichtwellen vertauscht.

2) W. Pauli jr., Zeitschr. f. Phys. 18. S. 272. 1923.

Fig. 2 versucht die Beziehungen zwischen den einander durchdringenden vier Wellenfronten und der gemeinsamen stehenden Welle (gestrichelt) in dem ausgezeichneten Raumzeitsystem zur Darstellung zu bringen. Um das Bild nicht zu verwirren, sind die zwei Lichtwellenfronten nur in der linken, die zwei  $\psi$ -Wellenfronten nur in der rechten Hälfte eingezeichnet. Die Pfeile deuten die Fortschreitungsrichtung derjenigen Wellenfront an, auf welcher sie senkrecht stehen. Ihre Länge hat keine Bedeutung. Man wolle sie in Gedanken durch Parallelverschiebung in die Mitte der Figur zusammen-

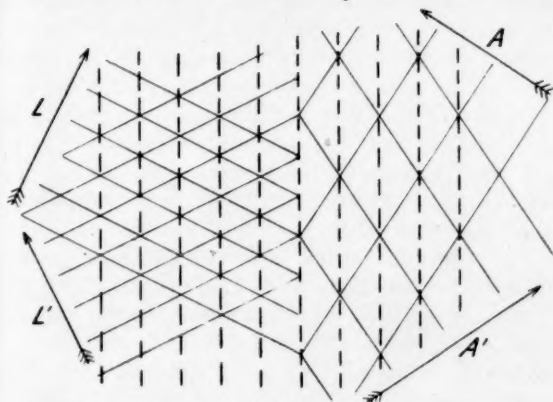


Fig. 2

rücken, so daß die Federn von  $L'$  und  $A'$  mit den Spitzen von  $L$  und  $A$  in einem Punkt zusammenstoßen. — Die Bragg'sche Beziehung (1) ist für jedes der beiden Wellenpaare ( $L, L'$ ) und ( $A, A'$ ) in ihrem Verhältnis zur stehenden Welle als „Kristall“ leicht aus der Figur abzulesen. Man kann also sagen:

*Die Richtungs- und Frequenzgesetze des Comptoneffektes sind vollkommen gleichbedeutend mit der Aussage, daß das beteiligte Lichtwellenpaar und das beteiligte  $\psi$ -Wellenpaar zu einer und derselben „Netzebenenschar“ in der (auf bewegten Kristall verallgemeinerten) Bragg'schen Beziehung für Reflexion erster Ordnung stehen; wobei jene gedachte Netzebenenschar von vornherein beliebige Stellung, beliebigen Ebenenabstand und beliebige translatorische Unterlichtgeschwindigkeit haben kann.*

Einem begrifflichen Einwand möchte ich noch begegnen. Man könnte sagen: ja aber, das primär Gegebene beim Comptoneffekt ist doch *eine* Lichtwelle und *ein* in bestimmter Weise bewegtes Elektron, also, sagen wir, *eine*  $\psi$ -Welle; wo kommt denn zunächst einmal die *zweite*, passend ausgesuchte  $\psi$ -Welle her, welche mit der vorgegebenen zusammen einen passenden „Braggschen Spiegel“ für die vorgegebene Lichtwelle bilde? — Darauf ist zu erwidern, daß zur Beantwortung solcher Fragen solch einfache Phasenüberlegungen, wie wir sie hier angestellt haben, natürlich absolut nicht hinreichen können. Wir studieren damit sozusagen das Comptonphänomen *in stationärem Betrieb*, wobei beständig die primäre Welle der einen Art durch Reflexion an dem Interferenzfransensystem der anderen Art in sekundäre Welle umgesetzt wird und vice-versa. Wir verfahren ganz genau so bei den analogen Überlegungen in der Optik, sogar dann, wenn wir dieselben viel genauer an Hand einer detaillierteren Theorie studieren. Auch da untersuchen wir im allgemeinen nicht das erstmalige Auftreten z. B. einer reflektierten und einer gebrochenen Welle am Wellenkopf der Primärwelle, sondern wir machen einen *Ansatz* nicht bloß für die einfallende, sondern ebenso für *alle* anderen Wellen, deren Auftreten sich voraussehen läßt, und versuchen durch diesen Ansatz einen stationären Zustand darzustellen, welcher allen zu stellenden Anforderungen genügt.

Zürich, Physikalisches Institut der Universität.

(Eingegangen am 30. November 1926)

# 10. Der Energieimpulssatz der Materiewellen; von E. Schrödinger

Das *Hamiltonsche Prinzip*, aus welchem die exakte relativistische Differentialgleichung der de Broglieschen Wellen gewonnen werden kann<sup>1)</sup>, scheint die Hoffnungen voll zu rechtfertigen, welche ich auf eine innige Verschmelzung der undulatorischen Mechanik mit der klassischen Elektrodynamik gesetzt hatte.<sup>2)</sup> Fügt man dem Integranden („Lagrangefunktion“) die wohlbekannte Lagrangefunktion des ladungsfreien elektromagnetischen Feldes,  $\mathfrak{H}^2 - \mathfrak{E}^2$ , hinzu, so gewinnt man, wenn man nun außer der  $\psi$ -Funktion auch noch die Potentiale variiert, gleichzeitig die vier Wellengleichungen für die letzteren mit dem Viererstrom als rechte Seiten, d. h. die vollständige Elektrodynamik. Dies ist dem von Gordon a. a. O. zuerst bemerkten Umstand zu danken, daß die Lagrangefunktion der de Brogliewellen, nach einer Potentialkomponente abgeleitet, die betreffende Komponente des Viererstroms ergibt. Als wichtigste weitere Folgerung ergibt sich der *Energieimpulssatz* für das Gesamtfeld, aus welchem sich der Beitrag der Ladungen, d. h. der  $\psi$ -Funktion, zum Energieimpulstensor ablesen läßt. Es ist mir ganz klar, daß all dies in den sehr allgemeinen Darstellungen von O. Klein<sup>3)</sup> und de Donder<sup>4)</sup> irgendwie mit enthalten sein muß. Es scheint aber nicht überflüssig, diese Zusammenhänge auch ohne Beziehung auf die Gravitationstheorie und die interessante fünfte Koordinate in möglichst einfacher Form herauszustellen, besonders mit Rücksicht auf eine sehr erhebliche Kluft, welche immer noch zwischen

1) O. Klein, *Zeitschr. f. Phys.* 37. S. 895. 1926; V. Fock, ebendort 38. S. 242. 1926; J. Kudar, *Ann. d. Phys.* 81. S. 632. 1926; W. Gordon, *Ztschr. f. Phys.* 40. S. 117. 1926.

2) *Ann. d. Phys.* 79. S. 754. 1926.

3) a. a. O.

4) Th. de Donder u. H. van den Dungen, *Compt. rend.* 5. Juli 1926.

dieser schönen, in sich geschlossenen Feldtheorie und der Erfahrung gähnt (siehe den Schluß dieser Note).

Wir verwenden Wellengleichung und Hamiltonprinzip in der von Gordon a. a. O. mitgeteilten Form. Die erstere lautet (über zweimal auftretende Indizes stets von 1 bis 4 zu summieren!):

$$(1) \quad \left[ \left( \frac{\partial}{\partial x_a} + i \varphi_a \right) \left( \frac{\partial}{\partial x_a} + i \varphi_a \right) - k^2 \right] \psi = 0,$$

wobei gesetzt ist:

$$x_1, x_2, x_3 = x, y, z; \quad x_4 = i c t$$

$$\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3 = \frac{2\pi e}{h c} \cdot \mathfrak{A}_x, \mathfrak{A}_y, \mathfrak{A}_z; \quad \varphi_4 = \frac{2\pi e}{h c} \cdot i V$$

$$(2) \quad k^2 = \frac{4\pi^2 m_0^2 c^2}{h^2}.$$

$\mathfrak{A}$ ,  $V$  die Potentiale;  $e$ ,  $m_0$ ,  $c$ ,  $h$  die geläufigen universellen Konstanten.  $i = \sqrt{-1}$ . Es ist besonders hervorzuheben, daß durch Einführen der Vierervektoren mit imaginärer vierter Komponente die Realitätsverhältnisse *nicht* verwischt werden. Jenes ist bloß ein formaler Rechenbehelf, um nicht in allen Vierersummen das vierte Glied wegen seines abweichenden Vorzeichens besonders anschreiben zu müssen. Der Übergang zum konjugiert Komplexen berührt daher nur das explizite auftretende  $i$  und die  $\psi$ -Funktion.

(1) ist nach Gordon a. a. O. aus einem vierdimensionalen Hamiltonintegral mit der (reellen) Lagrangefunktion

$$(3) \quad L_m = (\psi_a + i \varphi_a \psi)(\bar{\psi}_a - i \varphi_a \bar{\psi}) + k^2 \psi \bar{\psi}$$

ableitbar. Querstrich = konjugiert komplex. Zur Abkürzung wurde gesetzt

$$(4) \quad \psi_a = \frac{\partial \psi}{\partial x_a}, \quad \bar{\psi}_a = \frac{\partial \bar{\psi}}{\partial x_a}.$$

Der Index  $a$  ist also *nach* dem Querstrich zu vollziehen (s. o.). — Beim Bilden der Variationsableitungen sind, wie Gordon bemerkt,  $\psi$  und  $\bar{\psi}$  *als unabhängig* zu variieren. Man überzeugt sich leicht, daß dies auf dasselbe hinauskommt, wie Realteil und Imaginärteil von  $\psi$  unabhängig zu variieren (was das eigentlich Vernunftgemäße ist). So lautet also die eine Variationsableitung

$$(5) \quad \frac{\partial}{\partial x_a} \left( \frac{\partial L_m}{\partial \bar{\psi}_a} \right) - \frac{\partial L_m}{\partial \bar{\psi}} = 0,$$

übereinstimmend mit (1); die andere liefert nichts Neues. Multipliziert man (5) mit  $\bar{\psi}$ , so erhält man leicht

$$(6) \quad \frac{\partial}{\partial x_\alpha} \left( \bar{\psi} \frac{\partial L_m}{\partial \bar{\psi}_\alpha} \right) = \bar{\psi}_\alpha \frac{\partial L_m}{\partial \bar{\psi}_\alpha} + \bar{\psi} \frac{\partial L_m}{\partial \bar{\psi}} = L_m,$$

letzteres weil  $L_m$  in den fünf Größen  $\bar{\psi}$  und  $\bar{\psi}_\alpha$  homogen vom ersten Grade ist. Geht man zum Konjugiertkomplexen über, so verändert sich die rechte Seite nicht, also durch Subtraktion

$$(7) \quad \frac{\partial}{\partial x_\alpha} \left( \bar{\psi} \frac{\partial L_m}{\partial \bar{\psi}_\alpha} - \psi \frac{\partial L_m}{\partial \psi_\alpha} \right) = 0.$$

Dies ist nach Gordon die *Kontinuitätsgleichung der Elektrizität*. Man erkennt

$$(8) \quad \bar{\psi} \frac{\partial L_m}{\partial \bar{\psi}_\alpha} - \psi \frac{\partial L_m}{\partial \psi_\alpha} = i \frac{\partial L_m}{\partial q_\alpha}.$$

Wir setzen den *Vierestrom* so an

$$(9) \quad s_\alpha = -\lambda \frac{\partial L_m}{\partial q_\alpha}.$$

wo  $\lambda$  eine noch zu wählende universelle reelle Konstante. Wir meinen mit den  $s_\alpha$  die vier Größen, die in der Lorentzschen Theorie hießen

$$(10) \quad s_1, s_2, s_3 = \rho \frac{\mathbf{v}}{c}, \quad s_4 = i\rho.$$

Nun ergänzen wir unsere Lagrangefunktion (3) derart, daß wir durch Variieren der  $q_\alpha$  die Gesetze des elektromagnetischen Feldes aus ihr erhalten, was wegen (9) möglich ist. Wir setzen

$$(11) \quad L_e = \frac{1}{4} f_{\alpha\beta} f_{\alpha\beta} = \frac{1}{4} \left( \frac{\partial \varphi_\beta}{\partial x_\alpha} - \frac{\partial \varphi_\alpha}{\partial x_\beta} \right) \left( \frac{\partial \varphi_\beta}{\partial x_\alpha} - \frac{\partial \varphi_\alpha}{\partial x_\beta} \right)$$

mit der Abkürzung

$$(12) \quad f_{\alpha\beta} = \frac{\partial \varphi_\beta}{\partial x_\alpha} - \frac{\partial \varphi_\alpha}{\partial x_\beta}.$$

Nach (2) und geläufigen Formeln bedeuten

$$(13) \quad \begin{cases} f_{14} = -\frac{2\pi e}{hc} i \mathfrak{E}_x, & f_{24} = -\frac{2\pi e}{hc} i \mathfrak{E}_y, & f_{34} = -\frac{2\pi e}{hc} i \mathfrak{E}_z; \\ f_{23} = \frac{2\pi e}{hc} \mathfrak{H}_x, & f_{31} = \frac{2\pi e}{hc} \mathfrak{H}_y, & f_{12} = \frac{2\pi e}{hc} \mathfrak{H}_z; \end{cases}$$

wo  $\mathfrak{E}$ ,  $\mathfrak{H}$  das Feld in gewöhnlichen Einheiten. Nun nehmen wir als Lagrangefunktion

$$(14) \quad L = L_m + L_e$$

und erhalten durch Variieren von  $\varphi_\beta$  in bekannter Weise

$$(15) \quad \frac{\partial f_{\alpha\beta}}{\partial x_\alpha} = \frac{\partial L}{\partial \varphi_\beta} = -\frac{s_\beta}{\lambda}.$$

Mit dem Konstantenwert

$$\lambda = \frac{hc}{8\pi^2 e}$$

stellt (15) das sogen. *zweite Quadrupel der Maxwell-Lorentz'schen Gleichungen* dar, während das *erste* durch (12) identisch erfüllt ist. Mit (12) und der Maxwellschen Nebenbedingung  $\left(\frac{\partial \varphi_\alpha}{\partial x_\alpha} = 0\right)$  geht (15) in die Wellengleichungen der Potentiale über

$$(15') \quad \frac{\partial^2 \varphi_\beta}{\partial x_\alpha \partial x_\alpha} = -\frac{s_\beta}{\lambda}.$$

Aus (15') (und der Maxwellschen Nebenbedingung) ist nun leicht zu verifizieren, daß

$$(16) \quad \frac{\partial T_{e\sigma}}{\partial x_\sigma} = -\frac{f_{e\sigma} s_\sigma}{\lambda},$$

wo

$$(17) \quad T_{e\sigma} = f_{e\alpha} f_{\sigma\alpha} - \delta_{e\sigma} L_e$$

der bekannte Maxwellsche Spannungsenergieimpulstensor ist (von einer universellen Konstante abgesehen). Die rechte Seite in (16) bedeutet bei Lorentz die von der Feldkraft den Elektronen entzogene Energie bzw. Impulse. Diese rechte Seite läßt sich nun vermöge (9) und der  $\psi$ -Wellengleichung (5) gleichfalls als Divergenz eines Tensors, des Energieimpulstensors der Ladung (oder der „Materie“) darstellen. Zunächst hat man

$$(18) \quad \left\{ \begin{aligned} & -\frac{f_{e\sigma} s_\sigma}{\lambda} = \\ & = \left( \frac{\partial \varphi_\sigma}{\partial x_e} - \frac{\partial \varphi_e}{\partial x_\sigma} \right) \frac{\partial L_m}{\partial \varphi_\sigma} = \frac{\partial L_m}{\partial \varphi_\sigma} \frac{\partial \varphi_\sigma}{\partial x_e} - \frac{\partial}{\partial x_\sigma} \left( \varphi_e \frac{\partial L_m}{\partial \varphi_\sigma} \right), \end{aligned} \right.$$

letzteres wegen der Quellenfreiheit des Viererstroms [Gleich. (7) mit (8)]. Ferner berechne man

$$(19) \quad \left\{ \begin{aligned} \frac{\partial L_m}{\partial x_e} &= \frac{\partial L_m}{\partial \varphi_\sigma} \frac{\partial \varphi_\sigma}{\partial x_e} + \frac{\partial L_m}{\partial \psi} \bar{\psi}_e + \frac{\partial L_m}{\partial \bar{\psi}} \psi_e + \frac{\partial L_m}{\partial \psi_\sigma} \frac{\partial \psi_\sigma}{\partial x_e} \\ &+ \frac{\partial L_m}{\partial \bar{\psi}_\sigma} \frac{\partial \bar{\psi}_\sigma}{\partial x_e}. \end{aligned} \right.$$



Da nun aber nach (4)

$$(20) \quad \frac{\partial \psi_\sigma}{\partial x_\sigma} = \frac{\partial \psi_e}{\partial x_\sigma} \text{ usw.,}$$

so wird eine Umformung der letzten beiden Glieder analog wie bei der Integration per partes möglich, nach welcher Umformung vier Glieder wegen (5) fortzustreichen sind. Man erhält

$$(21) \quad \frac{\partial L_m}{\partial x_e} = \frac{\partial L_m}{\partial \varphi_\sigma} \frac{\partial \varphi_\sigma}{\partial x_e} + \frac{\partial}{\partial x_\sigma} \left( \bar{\psi}_e \frac{\partial L_m}{\partial \bar{\psi}_\sigma} + \psi_e \frac{\partial L_m}{\partial \psi_\sigma} \right).$$

Dies subtrahieren wir von Gleich. (18) und erhalten

$$(22) \quad \left\{ \begin{aligned} -\frac{f_{e\sigma} s_\sigma}{\lambda} &= \frac{\partial L_m}{\partial x_\sigma} - \frac{\partial}{\partial x_\sigma} \left( \bar{\psi}_e \frac{\partial L_m}{\partial \bar{\psi}_\sigma} + \psi_e \frac{\partial L_m}{\partial \psi_e} + \varphi_e \frac{\partial L_m}{\partial \varphi_\sigma} \right) \\ &= \frac{\partial}{\partial x_\sigma} \left( \delta_{e\sigma} L_m - \bar{\psi}_e \frac{\partial L_m}{\partial \bar{\psi}_\sigma} - \psi_e \frac{\partial L_m}{\partial \psi_\sigma} - \varphi_e \frac{\partial L_m}{\partial \varphi_\sigma} \right) \\ &= -\frac{\partial S_{e\sigma}}{\partial x_\sigma}, \end{aligned} \right.$$

indem wir den *Energietensor der Ladungen oder der „Materie“* einführen:

$$(23) \quad S_{e\sigma} = \bar{\psi}_e \frac{\partial L_m}{\partial \bar{\psi}_\sigma} + \psi_e \frac{\partial L_m}{\partial \psi_\sigma} + \varphi_e \frac{\partial L_m}{\partial \varphi_\sigma} - \delta_{e\sigma} L_m.$$

Aus (16) und (22) ergibt sich

$$(24) \quad \frac{\partial}{\partial x_\sigma} (T_{e\sigma} + S_{e\sigma}) = 0$$

als gemeinsame *Erhaltungssätze der Energie und des Impulses* für das elektromagnetische Feld und das de Brogliesche Wellenfeld zusammengekommen.

Die Ausrechnung ergibt den Tensor  $S_{e\sigma}$  *symmetrisch*. Man findet leicht als explizite Darstellung

$$(25) \quad \left\{ \begin{aligned} S_{e\sigma} &= \bar{\psi}_\sigma \psi_\sigma + \bar{\psi}_\sigma \psi_e + i \varphi_\sigma (\bar{\psi}_e \psi - \psi_e \bar{\psi}) + \\ &\quad + i \varphi_e (\bar{\psi}_\sigma \psi - \psi_\sigma \bar{\psi}) + 2 \psi \bar{\psi} \varphi_e \varphi_\sigma - \delta_{e\sigma} L_m, \end{aligned} \right.$$

oder auch die folgende, die sich enger an die Gestalt von  $L_m$  nach (3) anlehnt:

$$(25') \quad \left\{ \begin{aligned} S_{e\sigma} &= (\psi_e + i \varphi_e \psi) (\bar{\psi}_\sigma - i \varphi_\sigma \bar{\psi}) \\ &\quad + (\psi_\sigma + i \varphi_\sigma \psi) (\bar{\psi}_e - i \varphi_e \bar{\psi}) - \delta_{e\sigma} L_m. \end{aligned} \right.$$

Der Lauesche Skalar (Diagonalsumme)  $S_{\sigma\sigma}$  verschwindet, im Unterschied von  $T_{\sigma\sigma}$ , *nicht*. Vielmehr findet man leicht

$$(26) \quad S_{\sigma\sigma} = -2(L_m + k^2 \psi \bar{\psi}).$$

Der Gesamttensor gestattet noch folgende, von ähnlichen Fällen her wohlbekannte Darstellung durch die gesamte Lagrange-funktion

$$(27) \quad \left\{ \begin{aligned} T_{e\sigma} + S_{e\sigma} &= \frac{\partial L}{\partial \left( \frac{\partial \varphi_e}{\partial x_\alpha} \right)} \frac{\partial \varphi_\sigma}{\partial x_\alpha} + \frac{\partial L}{\partial \left( \frac{\partial \varphi_\alpha}{\partial x_e} \right)} \frac{\partial \varphi_\sigma}{\partial x_\alpha} + \frac{\partial L}{\partial \psi_e} \psi_\sigma \\ &+ \frac{\partial L}{\partial \psi_e} \psi_\sigma + \frac{\partial L}{\partial \varphi_e} \varphi_\sigma - \delta_{e\sigma} L, \end{aligned} \right.$$

welche die Parallele zur Darstellung der Hamiltonfunktion durch die Lagrangefunktion in der *Punktmechanik* ist.

Es sei daran erinnert, daß unsere Tensorkomponenten  $S_{e\sigma}$  und  $T_{e\sigma}$  die physikalische Dimension  $\text{cm}^{-4}$  haben. Sie müssen vor der Verwendung mit der Konstante

$$\frac{h^3 c^2}{32 \pi^3 e^2}$$

von der Dimension eines Ladungsquadrates multipliziert werden, um physikalisch Energie, Impuls und Spannungen darzustellen (NB. weitere Dimensionsdefekte sind bekanntlich durch Potenzen von  $c$  auszugleichen).

Fragt man sich nun, ob diese in sich geschlossene Feldtheorie — von der vorläufigen Nichtberücksichtigung des Elektronendalles abgesehen — der Wirklichkeit entspricht in der Art, wie man das früher von dergleichen Theorien erhofft hatte, so ist die Frage zu *verneinen*. Die durchgerechneten Beispiele, vor allem das H-Atom, zeigen nämlich, daß man in die Wellengleichung (1) *nicht* diejenigen Potentiale einzusetzen hat, welche sich aus den Potentialgleichungen (15') mit dem Viererstrom (9) ergeben. Vielmehr hat man bekanntlich beim H-Atom in (1) für die  $\varphi_\alpha$  die *vorgegebenen* Potentiale des Kerns und eventueller „äußerer“ elektromagnetischer Felder einzutragen und die Gleichung nach  $\psi$  aufzulösen. Aus (9) berechnet sich dann die von diesem  $\psi$  „erzeugte“ Stromverteilung, aus ihr nach (15') die von ihr erzeugten Potentiale. Diese ergeben dann, zu den vorgegebenen Potentialen hinzugefügt, diejenigen Potentiale, mit denen das Atom als ganzes nach außen wirkt. Man erhält so (bei passender Normierung von  $\psi$ , wofür freilich die feldmäßige Begründung ebenfalls fehlt) einerseits die *Neutralisation* der Kernladung auf größere Distanzen, andererseits die

*Ausstrahlung.* Was den naheliegenden Versuch betrifft, nunmehr diese neugefundenen Potentiale in Gleichung (1) einzutragen und so eine „zweite Näherung“ zu berechnen, so ist darüber zu sagen: mit dem *Neutralisationspotential* darf man keinesfalls in dieser Weise verfahren, es würde die Termwerte *völlig* abändern, daher viele weitere Näherungsschritte nötig machen, die, wenn das Verfahren überhaupt konvergiert, ganz gewiß *nicht* zu den richtigen Wasserstoffthermen zurückführen, viel eher (bei Kernladung 2) zu den Heliumatomtermen. Dagegen dürfte man, wenn man mit den *Ausstrahlungspotentialen* in der geschilderten Weise verfährt, tatsächlich die benötigte *Strahlungskorrektion*<sup>1)</sup> erhalten, wenigstens dann, wenn man ansetzt, daß eine Eigenschwingung *stark*, alle übrigen nur sehr *schwach* erregt sind.

Gerade die *Geschlossenheit* der Feldgleichungen erscheint somit in eigenartiger Weise durchbrochen. Man kann das heute wohl noch nicht ganz verstehen, hat es aber mit folgenden zwei Dingen in Zusammenhang zu bringen.

1. Der Austausch von Energie und Impuls zwischen dem elektromagnetischen Feld und der „Materie“ vollzieht sich eben in Wirklichkeit *nicht* in der kontinuierlichen Weise, wie die feldmäßige Aussage (24) glauben macht.

2. Auch in der Lorentzschen Theorie hat man in die Bewegungsgleichungen des einzelnen Elektrons zunächst nur die Felder der *übrigen* Elektronen, nicht das Eigenfeld einzusetzen. Die Rückwirkung des letzteren ist zum überwiegenden Teil *schon bei Aufstellung der Bewegungsgleichungen* als elektromagnetische *Masse* in Rechnung gestellt. Dem entspricht in Gleichung (1) das Glied mit  $k^2$ . In zweiter Näherung ergibt sich dann auch in der Lorentzschen Theorie aus der Rückwirkung des Eigenfeldes die Reaktionskraft der Strahlung.

Ob die Lösung der Schwierigkeit wirklich nur in der von einigen Seiten<sup>2)</sup> vorgeschlagenen bloß *statistischen* Auffassung der Feldtheorie zu suchen ist, müssen wir wohl vorläufig dahingestellt sein lassen. Mir persönlich erscheint diese Auffassung

1) Vgl. Ann. d. Phys. 81. S. 129 f. 1926.

2) M. Born, Zeitschr. f. Phys. 38. S. 803. 1926; 40. S. 167. 1926; P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. A. 112. S. 661. 1926; ebenso W. Gordon, a. a. O.

heute nicht mehr<sup>1)</sup> endgültig befriedigend, selbst wenn sie sich praktisch brauchbar erweist. Sie scheint mir einen allzu prinzipiellen Verzicht auf das Verständnis des Einzelvorgangs zu bedeuten.

Erwähnung verdient eine *erfreuliche* Seite der in Rede stehenden Schwierigkeit. Indem die Natur durch ihr wirkliches Verhalten die Geschlossenheit des Systems der Feldgleichungen durchbricht, kommt sie unserem mathematischen Können in staunenswertem Maße entgegen: schon die Theorie des Wasserstoffatoms würde mathematisch unabsehbar verwickelt werden, wenn in der Gleichung (1) die  $\varphi_a$  nicht *vor-gegebene* Potentialwerte bedeuteten, sondern wenn zu diesen noch jene hinzuzufügen wären, welche aus der erst zu suchenden Lösung  $\psi$  mittels (9) und (15') sich berechnen.

Zürich, Physikalisches Institut der Universität.

---

1) Vgl. Die Naturwissenschaften 12. S. 720. 1924.

(Eingegangen 10. Dezember 1926)

718 70  
stlue

**11. Bemerkungen zur Arbeit von W. Busse:  
 „Die Größenverteilung von Ionen in Gasen“;<sup>1)</sup>  
 von P. J. Nolan**

In der genannten Arbeit kritisiert Hr. Busse die von mir gegebenen Beweise des Bestehens von gesonderten Gruppen von Ionen in der von gesprühtem Wasser ionisierten Luft. Ich möchte zu einigen seiner Angaben gleich Stellung nehmen.

Busse schreibt (S. 265): „Es ist bezeichnend, daß statt der früher bemerkten 12 Höcker (entsprechend 12 besonderen Ionengrößen) trotz der verfeinerten Messung sich nur noch 3 Höcker angeben lassen. . . .“

Als ich bei meiner Arbeit drei der früher gefundenen Gruppen mit der neueren Methode wieder gefunden hatte, habe ich das vollständige Durcharbeiten der übrigen für unnötig gehalten. Ich schrieb damals: „The results so far given support . . . the previous results. Nothing more than this was contemplated in the present work, for to cover the whole ground once more and to work over all the types of ions previously found would involve a very extensive series of observations the necessity for which has not been shown.“<sup>2)</sup>

Hr. Busse berichtet auf Seite 264 von einer angeblichen Fälschung die (im Anschluß an eine weiter unten besprochene Kurve) bei meiner Arbeitsmethode bestehen soll. Meine Volt-Stromkurven zeigen einen Höcker, bei 30 Volt und steigen dann wieder an. Dieser Höcker soll durch die wahre wasserfallelektrische Wirkung verursacht sein, und das weitere Ansteigen der Fälschung zu schulden kommen. Wie kann aber eine solche Fälschung den Höcker bei 170 Volt sowie das weitere Ansteigen erklären? Seine Deutung könnte zwar 2 Höcker erklären, aber nicht drei.

1) Ann. d. Phys. 81. S. 262. 1926.

2) Phil. Mag. 1. S. 417. 1926.

Auf Seite 265 gibt Hr. Busse eine zweite und wie es scheint unabhängige Deutung meiner Resultate an. Er schreibt von der bekannten Wirkung des Ionenalters und des Sprühdrukkes auf Ionenbeweglichkeiten und versucht diese in Beziehung zu den drei den Voltwerten 40, 170, 650 entsprechenden Beweglichkeiten zu bringen. Es bleibt aber unklar, wie 3 Höcker erscheinen können bei einem Versuch, währenddessen weder Ionenalter noch Sprühdruk sich verändert hatten. Solche Kurven beweisen, meiner Meinung nach, das gleichzeitige Bestehen der drei gesonderten Ionengruppen der genannten Beweglichkeiten.

Ich möchte zum Schluß darauf hinweisen, daß ich „die Nolans Arbeit entnommene Kurve C in Fig. 1“ (Busse) nicht wiedererkennen kann. Sie ist zwar meinen Kurven etwas ähnlich, keiner aber vollständig gleich. Wenn Busse irgendeine meiner Kurven genommen hätte, so könnte er seine erste Deutung meiner Resultate nicht aufstellen. Der ansteigende, dem ersten Höcker nachfolgende Teil meiner Kurven geht, wenn man ihn geradlinig fortsetzt, entweder durch den Nullpunkt oder durch die Voltachse, nie aber durch die Stromachse, wie das bei der von Busse gezeichneten Kurve der Fall ist, und wie es sein muß, damit die Bussessesche Deutung überhaupt möglich sein kann.

Dublin, University College, November 1926.

(Eingegangen 20. November 1926)

**12. Entwicklung einer Exponentialgleichung zur Darstellung des Funkenpotentials nach experimentellen Unterlagen, unter Berücksichtigung einer Elektrodenfunktion;  
von Fr. Klingelfuss**

I.

Über das Funkenpotential liegen, außer in der Monographie von Townsend im Handbuch für Radiologie (1), eine sehr eingehende Bearbeitung von Schumann (2) und eine mehr kritische Behandlung von Günther-Schulze (3) vor; Schumann versucht in einem besonderen Teil die Townsendschen Ansätze für Entladungen in verdünnten Gasen auf Funkenentladungen in Luft von Atmosphärendruck für verschiedene Elektrodenformen anzuwenden und kommt über den von ihm eingeschlagenen Weg, indem er  $\frac{V_0}{\delta} f = \mathfrak{E}_0$  setzt und das die Durchbruchfeldstärke nennt, zu einem Ausdruck (S. 177), der den Messungen für ein kleines Schlagweitengebiet genügt, aber nicht, wie er selbst sagt, für andere Verhältnisse paßt, so daß er in solchen Fällen auf die strenge Lösung verzichtet (S. 204 und 224).

Die von Schumann gegebene Definition der Durchbruchfeldstärke wird von Günther-Schulze beanstandet mit dem Einwand, es sei dabei das, was er Elektrodenstörung nennt, nicht hinreichend berücksichtigt (a. a. O., S. 25 und 69).

Wir möchten hier vorweg mitteilen, daß die Elektrodenstörung in der Auffassung nach Günther-Schulze nicht identisch ist mit dem, was wir im nachfolgenden als Elektrodenfunktion in die Gleichungen einführen; die Elektrodenfunktion stellt sich als eine gesetzmäßige Abhängigkeit von der Form und Größe und von dem Abstand der Elektroden dar, die mit wachsender Schlagweite einem endlichen konstanten Werte zustrebt, während eine Elektrodenstörung in der Auffassung

nach Günther-Schulze allenfalls bei sehr kleinen Schlagweiten in Frage kommen könnte, worauf aber hier nicht näher eingetreten wird.

Nun führt die Untersuchung der Beziehungen zwischen Schlagweite und Funkenpotential an Hand des vorliegenden Versuchsmaterials für das Elektrodenpaar Spitze-Platte einerseits und andererseits für zwei gleiche Kugeln — wobei sich ebene Platten wie Kugeln mit großen Durchmessern in die Gleichungen einsetzen lassen — zu einer Exponentialgleichung für die Darstellung des Funkenpotentials, die in ihrer Form mit den aus den Townsendschen Ansätzen sich ergebenden Gleichungen übereinstimmt. Es hat daher den Anschein, daß der im folgenden eingeschlagene Weg zur Darstellung bestimmter Gesetzmäßigkeiten, die sich für die Elektroden Spitze, Kugeln und ebene Platten ergeben, für die Aufklärung der komplizierten Vorgänge bei Funkenentladungen in gewöhnlicher Luft beizutragen geeignet sei.

Die Veranlassung zu dieser Untersuchung gaben in Verbindung mit der vorerwähnten Bearbeitung von Schumann<sup>1)</sup>, eigene, durch Jahrzehnte hindurch ausgeführte Spannungsmessungen an Induktorien mit dem Elektrodenpaar Spitze-Platte, über die mehrfach berichtet wurde (4). Befruchtend auf diese Untersuchungen wirkten besonders zwei Umstände: erstens wurde es möglich, das Funkenpotential bei Entladungen an Induktorien sehr genau zu charakterisieren (5), zweitens gab die Kontrolle der für gewisse Schlagweiten  $\delta$  an einer Meßspule  $n_3$  mit dem Sklerometer abgelesenen Spannung  $\delta$  mit gleichzeitig aufgenommenen Röntgenspektren, die nach  $V_{\max} = \frac{12,34}{\lambda_{\min}}$  photometrisch ausgewertet wurden, ein ausgezeichnetes Mittel an die Hand, innerhalb geeigneter Spannungsbereiche in der Formel

$$V_{2\max} = 2^n \sqrt{2} \cdot \frac{n_2}{n_3} (\delta - a)$$

die Bestimmungsgrößen genau festzulegen und daraus die Konstanten  $a$  und  $b$  in der Formel

$$V_{2\max} = a(\delta + b)$$

1) Das Buch von Günther-Schulze erschien erst später.



zu ermitteln. Über diese Untersuchungen soll a. O. berichtet werden. Wir machen im folgenden nur von der zweiten der beiden Gleichungen Gebrauch. Der lineare Ausdruck gilt nur für Spannungen größer als  $\sim 60 \text{ KV}_{\text{max}}$  (im folgenden ist ohne weiteres für alle Spannungen der Scheitelwert zu verstehen). Die kleinste Schlagweite, von der ab die lineare Gleichung Gültigkeit hat, bezeichnen wir für das Elektrodenpaar Spitze-Platte mit  $\delta_0$ .

Die mit der Spitze sich ergebende lineare Zunahme der Spannung mit der Schlagweite oberhalb der Schlagweite  $\delta_0$  findet Peek auch bei Kugeln oberhalb einer gewissen Schlagweite, die wir für Kugeln mit  $\delta_u$  bezeichnen wollen, bestätigt (2) S. 16. Hierüber liegen allerdings widersprechende Angaben vor. Wir dürfen aber aus Ähnlichkeiten, die sich für Kugeln verschiedener Größe ergeben und auch für die Spitze, für die wir  $D = 0$  setzen, gelten, die Richtigkeit der Peek'schen Angabe als zutreffend annehmen. Wir werden darauf zurückkommen. Wir bezeichnen zur Charakterisierung für Schlagweiten  $\delta \geq \delta_u$  die Spannungen mit

$$V_i = \varphi(\delta \geq \delta_u, D).$$

Unterhalb der Schlagweite  $\delta_u$ , wo die Funktion nicht mehr das lineare Gesetz befolgt, wollen wir die Spannung mit

$$V_s = \varphi(\delta \leq \delta_u, D)$$

bezeichnen. Die Spannungsdifferenz, die sich ergibt, wenn  $V_s$  von  $V_i$  subtrahiert wird, bezeichnen wir mit  $V_d$  und kommen damit zu unserm Ansatz, wonach

$$(1) \quad V_s = V_i - V_d$$

ist (vgl. Fig. 1).

Die mit Kugeln gemessenen Spannungen, soweit im folgenden darauf Bezug genommen wird, sind Mittelwerte nach Berechnungen von Schumann und finden sich bei Landolt-Börnstein (Roth-Scheel) Tabellen (6), wo auch die einschlägige Literatur angegeben ist. Beides findet sich auch in den Büchern von Schumann (2) und Günther-Schulze (3) angegeben. Wir zitieren hierfür kurz Tafel I, R—S.

Für den linearen Teil der Funktion  $V_i = \varphi(\delta \geq \delta_u, D)$  können wir auf Grund der Erfahrung schreiben

$$(2) \quad V_i = a\delta + \mathfrak{S},$$

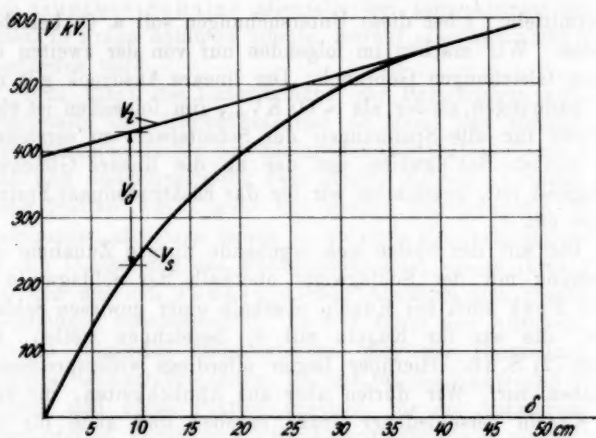
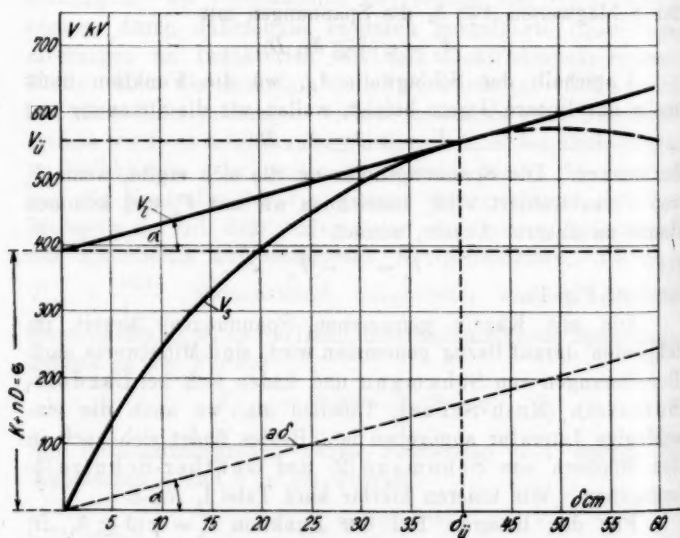


Fig. 1



Die Fortsetzung der  $V_s$ -Kurve über  $\delta_g$  hinaus ist gerechnet nach (6a)

Fig. 1a

wo  $a$  eine Konstante ist und  $\mathfrak{S}$  ein von den Elektroden abhängiges Glied darstellen soll.

Wir setzen daher, um das auszudrücken

$$(3) \quad \mathfrak{S} = k + n D,$$

wo  $D$  der Durchmesser kugelförmiger Elektroden,  $n$  ein konstanter Faktor und  $k = \mathfrak{S}$  für  $D = 0$  sein sollen.  $D_0$  setzen wir für das Elektrodenpaar Spitze-Platte (im folgenden kurz mit Spitze bezeichnet). Wir schreiben daher

$$(4) \quad [V]_{\delta \cong \delta_0} = V_i = a \delta + k + n D.$$

Für die Spitze<sup>1)</sup>, also  $D = 0$ , haben vorerwähnte eigene Messungen an Induktorien, bei denen die Scheitelspannung  $V_i$  in gewissen Spannungsgebieten mit Röntgenstrahlenspektren nach  $V_{\max} = \frac{12,34}{\lambda_{\min}}$  verglichen wurden, ergeben

$$a = 4,0416 \text{ KV},$$

$$k = 40,416 \text{ KV}.$$

gültig für 50 Unterbrechungen/s. Wir benützen diese Zahlen zur Bestimmung der weiterhin nötigen Koeffizienten im Falle von Kugelelektroden.

Für Kugeln  $D > 0$  wird nach (4) die Spannung  $V_i$  für die gleiche Schlagweite um  $n D$  größer als für  $D = 0$ . Zieht man nun an die Kurve  $V_i$  nach der von Peek gemessenen Reihe für  $D = 25$  cm, die wir der Tafel I  $R-S$  entnehmen und die von  $\delta = 0,05$  bis  $\delta = 40$  cm reicht, eine Parallele zu der Geraden nach  $V_i - \mathfrak{S} = a \delta$  (vgl. Fig. 1 a), so stellt die Nullordinate dieser Geraden die Länge  $k + n D$  in (4) dar; die Gerade berührt die Kurve von  $V_i$  für  $D_{25}$  unter dem Tangentenwinkel  $\alpha$ , so daß für den Berührungspunkt

$$\frac{dV_i}{d\delta} = \operatorname{tg} \alpha = a$$

ist.

1) Die hier in Betracht kommenden Spitzen werden an einem 8–10 mm dicken Messingstab unter einem Winkel von etwa  $22^\circ$  auf der Drehbank hergestellt. Der Durchmesser der kreisförmigen Platte beträgt etwa ein Viertel der größten Ausziehbarkeit der auf dem Induktorium angebrachten Funkenstrecke.

Der Berührungspunkt liegt dann nach unserer Annahme bei der Schlagweite  $\delta_a$  für  $D = 25$  cm; für  $\delta = 0$  ist nach Fig. 1 also  $V_a = k + n D = \mathfrak{S}$  und für  $\delta = \delta_a$  ist  $V_a = 0$ .

Durch Subtraktion der von Peek gemessenen Kurve von der nach (4) berechneten Geraden ergeben die Differenzen die bezüglichen Zahlen für  $V_a$ .

Für Schlagweiten zwischen  $\delta_a/2$  und  $\delta_a$  gibt die Formel

$$(5) \quad [V_a]_{\delta_a/2}^{\delta_a} = a \delta + \mathfrak{S} - \frac{(\delta_a - \delta)^2}{VD},$$

die aus den Differenzen  $V_i - V_a$  gebildet wurde, gute Näherungswerte, die sich für alle Kugeldurchmesser bestätigen. (Für  $D = 0$  läßt sich diese Formel nicht benutzen.)

Die Kurve von Peek für  $D = 25$  cm läßt sich durch die Gleichungen (6) und (6a) ausdrücken, von denen die eine von  $\delta = 1$  bis  $\delta = 13$  cm, die andere von  $\delta = 13$  bis  $\delta = 40$  cm  $= \delta_a$  reicht.

$$(6) \quad [V]_{D=1 \text{ cm}}^{\delta=13 \text{ cm}} = 30,94 \delta - 0,6 \delta^2,$$

$$(6a) \quad [V]_{D=13 \text{ cm}}^{\delta=40 \text{ cm}} = 72,91 + 20,04 \delta - 0,2 \delta^2.$$

Setzt man den Differentialquotient der Gleichung (6a)  $= a = 4,0416$ , so ergibt sich für denselben die Schlagweite zu  $\delta = 39,996$  cm also  $\sim 40$  cm. Die Reihe für  $D = 25$  ist also bei unserm  $\delta_a$  abgebrochen.<sup>1)</sup> [Übrigens erreicht die nach (6a) berechnete Kurve schon für  $\delta = 50,1$  cm ein Maximum. Vgl. Fig. 1a.]

Wir wollen auch die Spannung bei der Schlagweite  $\delta_a$  mit  $V_a$  bezeichnen; für die Peek'sche Kurve von  $D = 25$  ist dann  $V_a = 555$  KV. Ferner bezeichnen wir den Winkel, den der Strahl  $oy$  in Fig. 2 mit der Abszissenachse einschließt, mit  $\beta$ . Dann ist

$$(7) \quad \frac{V_a}{\delta_a} = \operatorname{tg} \beta = 13,875.$$

Ähnliche Werte für  $\operatorname{tg} \beta$  erhält man aus den entsprechenden Zahlen für andere Kugeln der Tafel I, R—S. Setzen wir für

1) Der Grund für den Abbruch der Kurven findet sich, wie ich nachträglich sehe, bei Schumann (2) S. 210 und 225 erklärt.

die Spitze für  $V_a = V_0$  wie für  $\delta_a = \delta_0$  und nehmen einmal an, es sei nach (7) auch

$$(8) \quad V_0 = \delta_0 \operatorname{tg} \beta,$$

d. h. es liege das  $\delta_a$  für die Spitze ebenfalls auf dem Strahl  $oy$ , dann wird, da andererseits nach (2) auch  $V_0 = a \delta_0 + k$  ist, durch Gleichsetzen mit (8),

$$(9) \quad \delta_0 = \frac{k}{\operatorname{tg} \beta - a}$$

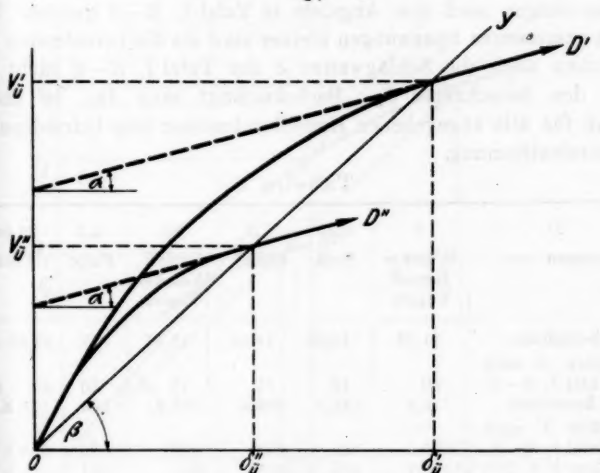


Fig. 2

und man erhält für

$$\delta_0 = 4,11 \text{ cm},$$

wofür nach (2) die Spannung zu

$$V_0 = 57 \text{ KV}$$

sich berechnet.

Wir setzen nun allgemein

$$(10) \quad \delta_a = r \cdot D + \delta_0$$

und erhalten durch Rechnung, wenn wir für  $D = 25$   $\delta_a = 40$  einsetzen,

$$r = 1,4356.$$

Wir setzen ferner

$$(11) \quad V_a = m D + V_0,$$

woraus wir

$$m = 19,92$$

erhalten, wenn wir für  $D = 25$   $V_a = 555$  nach Peeks Zahlen einsetzen.

Für einige in Tafel I,  $R-S$  angegebene Kugeldurchmesser sind in Tab. 1 die nach (10) und (11) berechneten Grenzschlagweiten  $\delta_a$  und bezüglichlichen Spannungen  $V_a$  zusammengestellt. Darunter sind die Zahlen für die größten Schlagweiten und Spannungen nach den Angaben in Tafel I,  $R-S$  gesetzt. Wo die gemessenen Spannungen kleiner sind als die berechneten  $V_a$ , reichen auch die Schlagweiten  $\delta$  der Tafel I,  $R-S$  nicht bis zu den berechneten  $\delta_a$ . Berücksichtigt man das, so findet man für alle angegebenen Kugeldurchmesser eine befriedigende Übereinstimmung.

Tabelle 1

$D$	5	6,25	7,5	10	12,5	25 cm
gemessen von:	Weicker Estorff Töpler	Peek	Estorff	Estorff Weicker Töpler	Peek	Peek
$\delta_a$ berechnet.	11,29	13,08	14,88	18,47	22	39,99 cm
größtes $\delta$ nach Tafel I, $R-S$ .	10	10	15	17	20	40 cm
$V_a$ berechnet.	156,6	181,5	206,4	256,2	306	555 KV
größtes $V$ nach Tafel I, $R-S$ .	150	165	208	252	299	555 KV
größtes $V$ n. (5) <sup>1)</sup>	150,7	165	207	250	297	555 KV

Setzen wir die Ausdrücke (11) und (4), indem wir dann  $\delta = \delta_a$  zu setzen haben, einander gleich, so läßt sich das  $n$  eliminieren und man erhält als numerischen Wert

$$n = 14,12.$$

Wir erhalten also allgemein die numerische Gleichung

$$(4a) \quad [V] = V_i = 40,4 + 4,04 \delta + 14,12 D.$$

$\delta \cong \delta_a$

Dieser Teil der Funktion von  $V = \varphi(\delta, D)$  interessiert uns hier aber nur insofern, als unser Ansatz (1) zur Bestimmung von  $V$ , das  $V_i$  enthält. Für praktische Messungen an Trans-

1) Nach Gleichung (5) S. 280 für die größten  $\delta$  der Tafel I,  $R-S$  berechnet.

formatoren mit Kugeln  $D > 0$  kommt die Formel (4) bzw. (4a) wohl kaum in Frage, wichtig ist sie dagegen bei Messungen an Induktorien mit Spitze und Platte ( $D = 0$ ), wo die Formel (4a) die einfache Form  $V_i = 4,04(\delta + 10)$  erhält.

Hier aber soll der nicht lineare Teil der Funktion und damit die Frage nach der Funktion von  $V_d$  unseres Ansatzes untersucht werden.

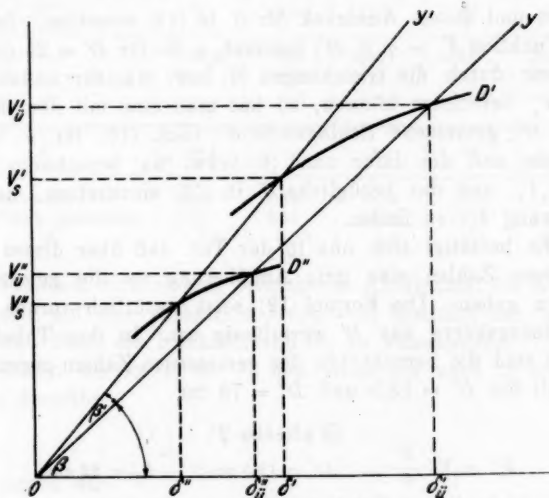


Fig. 3

Bevor wir dazu übergehen, die Funktion von  $V_d$  näher zu untersuchen, soll noch geprüft werden, ob nicht die gleiche Ähnlichkeit für Schlagweiten  $\delta < \delta_a$  und die bezüglichen Spannungen sich ergibt, die auf einem Strahl  $oy'$  liegen, der mit  $oy$  den Winkel  $\beta'$  einschließt.<sup>1)</sup>

Wir haben zu prüfen, ob sich  $V'_s : \delta'$  verhält wie  $V''_s : \delta''$  (vgl. Fig. 3).

1) Die bisher bekannten Ausdrücke für das Funkenpotential [übersichtlich zusammengestellt bei Günther-Schulze (3) S. 26ff.] lassen eine gewisse Ähnlichkeit vermuten, die man aber nicht ohne weiteres überblicken kann. Deutlich geht das aus unserm Ausdruck (5) hervor

Dann wird sein

$$(12) \quad V_s'' = V_s' \cdot \frac{\delta''}{\delta'}.$$

Es müssen sich dann auch verhalten

$$D' : (\delta_u' - \delta') = D'' : (\delta_u'' - \delta''),$$

woraus wir

$$(13) \quad \delta' = \delta_u' - \frac{D'}{D''} \cdot (\delta_u'' - \delta'')$$

bilden und diesen Ausdruck für  $\delta'$  in (12) einsetzen. Ist nun die Funktion  $V_s' = \varphi(\delta', D')$  bekannt, z. B. für  $D' = 25$  cm, für die wir durch die Gleichungen (6) bzw. (6a) für beliebige  $\delta'$  das  $V_s'$  berechnen können, so hat man eine mit dem Kugelpaar  $D''$  gemessene Schlagweite  $\delta''$  nach (13) für  $\delta'$  umzurechnen und die dafür nach (6) bzw. (6a) berechnete Spannung  $V_s'$  und das bezügliche  $\delta'$  in (12) einzusetzen, um die Spannung  $V_s''$  zu finden.

Es bestätigt sich nun in der Tat, daß über diesen Weg erhaltene Zahlen eine gute Annäherung an die gemessenen Zahlen geben. Die Formel (12) setzt natürlich voraus, daß die Bezugskurve aus  $D'$  zuverlässig sei. In den Tabellen 2 und 3 sind die berechneten den gemessenen Zahlen gegenübergestellt für  $D'' = 12,5$  und  $D'' = 75$  cm.

Tabelle 2

$$V_s'' = V_s' \frac{\delta''}{\delta'}; \quad D'' = 12,5 \text{ cm}; \quad \delta_u' = 22 \text{ cm};$$

$\delta''$  ist die mit Kugeln von  $D''$  gemessene Schlagweite;

$$\delta' = 40 - (22 - \delta'') \cdot \frac{25}{12,5};$$

$$\begin{aligned} \delta' = 13 \text{ cm} & \quad [V_s'] = 30,94 \delta' - 0,6 \delta'^2; & \delta' = 40 \text{ cm} & \quad [V_s'] = 72,91 + 20,04 \delta' - 0,2 \delta'^2. \\ D' = 25 \text{ cm} & \quad \delta' = 1 \text{ cm} & D' = 25 \text{ cm} & \quad \delta' = 13 \text{ cm} \end{aligned}$$

$\delta''$	4	5	6	7	8	9 cm
$V_s''$ berechnet . . .	114,25	136,7	157	174,7	190	202 KV
$V$ v. Peek gemessen	110	131	151	169	185	200 KV
$\Delta$	+4,25	+5,7	+6	+5,7	+5	+2 KV

$\delta''$	10	12	15	17,5	20 cm
$V_s''$ berechnet . . .	213,9	236,2	264,7	283,3	297,3 KV
$V$ v. Peek gemessen	213	236	265	284	299 KV
$\Delta$	+0,9	+0,2	-0,3	-0,7	-1,7 KV



Tabelle 3

$$V_s'' = V_s' \frac{\delta''}{\delta'}; \quad D'' = 75 \text{ cm}; \quad \delta_{ii}'' = 111,77 \text{ cm};$$

$\delta''$  ist die mit Kugeln von  $D''$  gemessene Schlagweite;

$$\delta' = 40 - (111,77 - \delta'') \cdot \frac{25}{75};$$

$$\begin{matrix} \delta' = 13 \text{ cm} \\ [V_s'] = 30,94 \delta' - 0,6 \delta'^2; \\ D' = 25 \text{ cm} \end{matrix}$$

$$\begin{matrix} \delta' = 40 \text{ cm} \\ [V_s'] = 72,91 + 20,04 \delta' - 0,2 \delta'^2. \\ D' = 25 \text{ cm} \end{matrix}$$

$\delta''$	5	10,98	17	23	30 cm
$V_s''$ berechnet . . .	141,5	298	442	568	699 KV
$V$ v. Peek <sup>1)</sup> gemessen	141	283	424	566	707 KV
$\Delta$	—	+5	+4,2	+0,2	—1,1 %

$\delta''$	38,4	49	60	75	97 cm
$V_s''$ berechnet . . .	830	982	1119	1284	1465 KV
$V$ v. Peek gemessen	849	990	1130	1272	1414 KV
$\Delta$	—2,2	—0,8	—1	+1	+3,6 %

Nachdem sich eine so weitgehende Ähnlichkeit der Kurven in bezug auf das Verhältnis  $D: (\delta_{ii} - \delta)$  bestätigt hat, gehen wir dazu über, die Funktion von  $V_d$  zu untersuchen.

Setzen wir in (1) für  $V_i$  den Ausdruck nach (2) ein, so lautet derselbe

$$(14) \quad [V] = V_s = a\delta + \mathfrak{E} - V_d, \quad \delta \leq \delta_{ii}$$

und setzen wir

$$(15) \quad \mathfrak{E} - V_d = Q,$$

so ist

$$(16) \quad V_s = a\delta + Q.$$

In diesem Ausdruck bezeichnen wir  $Q$  als die *Elektrodenfunktion*; die Grenzbedingungen für  $V_d$  sind:

$$(17) \quad \begin{cases} \text{für } \delta = 0 : V_d = \mathfrak{E} \text{ und } Q = 0 \\ \text{für } \delta = \delta_{ii} : V_d = 0 \text{ und } Q = \mathfrak{E}, \end{cases}$$

was der Fig. 4 ohne weiteres entnommen werden kann.

Diese Bedingungen werden erfüllt, wenn man setzt:

$$(18) \quad Q = \mathfrak{E} - \left(1 - \frac{\delta}{\delta_{ii}}\right) F(V_d).$$

1) Zu finden bei W. O. Schumann, a. a. O., S. 39.



Die Gleichung (20) bzw. (19) enthält die beiden unbekannten  $b$  und  $\alpha$ , die zu bestimmen sind.

Die eine der Bedingungsgleichungen für die Lösung erhalten wir, indem wir  $\delta = 0$  setzen, dann wird nach (17)  $V_a = \mathfrak{E}$ , also

$$(21) \quad \mathfrak{E} = b \cdot e^{\alpha}.$$

Die andere Bedingungsgleichung können wir aus der Gleich. (20) ableiten, indem wir setzen

$$(22) \quad \alpha \delta' + \mathfrak{E}' - V_s' = b \left( 1 - \frac{\delta'}{\delta_a'} \right) \cdot e^{\alpha \left( 1 - \frac{\delta'}{\delta_a'} \right)},$$

d. h. wir ziehen eine mit dem Kugelpaar  $D'$  gemessene Spannung  $V_s'$  bei der Schlagweite  $\delta'$  für die Lösung heran.

Es ist wie bisher

$$\alpha = 4,04 \text{ KV};$$

$$\mathfrak{E} = 40,4 + 14,12 D \text{ KV und } \delta_a = 1,4356 D + 4,11 \text{ cm.}$$

Die Spannung  $V_s$  erhält man dann in KV. Die unter Benutzung der Bedingungsgleichungen (21) und (22) für das Kugelpaar  $D' = 25 \text{ cm}$  berechneten Koeffizienten für  $\delta' = 1 \text{ cm}$ , wofür wir  $V_s' = 32 \text{ KV}$  als genäherten Wert der Zahlen in der Tafel I  $R-S$  in (22) einsetzen, ergeben sich zu

$$b = 56,704; \quad \alpha = 1,937.$$

Die hiernach berechneten Spannungen sind in der Tab. 4 in sechs Kolonnen zusammengestellt.

Zum Vergleich sind in Kolonne 3 die von Peek gemessenen Spannungen (vgl. Tafel I  $R-S$ ) angegeben; Kolonne 2 enthält die Spannungen  $V_i = 4,04 \delta + 393,4$ , von denen  $V_a$  abziehen ist, um  $V_s$  zu erhalten; die Kolonne 4 enthält die Differenzen zwischen  $V_i$  und den von Peek gemessenen Spannungen, die dann übereinstimmen müssen mit den in Kolonne 5 angegebenen berechneten  $V_a$ . Die Differenzen in den Kolonnen 7 und 8 zwischen den berechneten und den gemessenen Spannungen  $V_s$  bestätigen unsere Annahme, daß sich  $V_a$  nach einer Exponentialfunktion entsprechend unserer Gleichung (19) ändert.

Berechnet man mit den Konstanten  $b$  und  $\alpha$ , die zur Berechnung dieser Tabelle eingesetzt wurden, die Spannungen für  $\delta < 1 \text{ cm}$ , so nehmen die Differenzen zwischen gerechneten und gemessenen Spannungen mit abnehmendem  $\delta$  zu. Das

rührt daher, daß wir zur Bestimmung der Konstanten für  $\delta = 0$ ,  $Q = 0$  gesetzt haben, was nach den Messungen scheinbar nicht zutrifft.

Tabelle 4

$$D = 25 \text{ cm}; \quad \delta_0 = 40 \text{ cm}; \quad \mathfrak{S} = 393,4 \text{ KV}; \quad V_i = V_l - V_a;$$

$$V_i = 4,04 \delta + 393,4 - 56,704 \left(1 - \frac{\delta}{40}\right) \cdot e^{1,087 \left(1 - \frac{\delta}{40}\right)} \text{ KV}$$

1	2	3	4	5	6	7	8
$\delta$	$V_i$ nach (4a) berechnet	$V_{\text{Peak}}$	$V_a =$ $V_l - V_{\text{Peak}}$	$b \left(1 - \frac{\delta}{\delta_0}\right) \cdot e^{\alpha \left(1 - \frac{\delta}{\delta_0}\right)}$	$V_i$ berechnet	$\Delta$	$\Delta\%$
1	397,44	31,8	365,64	365,44	32	+0,2	+0,63
2	401,48	60,5	340,98	339,23	62,25	+1,75	+2,9
3	405,52	87,3	318,22	314,70	90,82	+3,52	+4,0
4	409,56	113,5	296,06	291,71	117,95	+4,35	+3,8
5	413,60	138	275,60	270,20	143,40	+5,40	+3,9
6	417,64	162	255,64	250,08	167,56	+5,56	+3,4
7	421,68	185	236,68	231,24	190,44	+5,44	+2,9
8	425,72	205	220,72	213,64	212,08	+7,08	+3,5
9	429,76	227	202,76	197,18	232,58	+5,58	+2,4
10	433,80	247	186,80	181,80	252,00	+5,00	+2,0
11	437,84	266	171,84	167,43	270,41	+4,41	+1,66
12	441,88	283	158,88	154,01	287,87	+4,87	+1,7
13	445,92	300	145,92	141,50	304,42	+4,42	+1,47
14	449,96	316	133,96	129,81	320,15	+4,15	+1,31
15	454,00	331	123,00	118,92	335,08	+4,08	+1,23
17,5	464,10	367	97,10	94,80	369,30	+2,30	+0,6
20	474,20	398	76,20	74,68	399,52	+1,52	+0,38
22,5	484,30	424	60,30	57,89	426,41	+2,41	+0,57
25	494,40	451	43,40	43,96	450,44	-0,56	-0,12
30	514,60	492	22,60	23,01	491,59	-0,41	-0,08
40	555,00	555	0	0	555,00	0	0

Berechnet man die Konstanten aus zwei Schlagweiten, z. B. für  $\delta = 0,1 \text{ cm}$ ,  $V_i = 4,65 \text{ KV}$  und für  $\delta = 1 \text{ cm}$ ,  $V_i = 31,6 \text{ KV}$  nach den Messungen von Spath (7) (diese Zahlen finden sich auch in Tafel I R-S), so erhält man für

$$b = 69,198; \quad \alpha = 1,733738.$$

Um die Schwierigkeit zur Bestimmung der Elektrodenfunktion für „ebene Platten“, mit denen Spath die Messung durch-

geführt hat, zu umgehen, wurde als äquivalenter Wert derjenige des Kugeldurchmessers  $D = 25$  cm angenommen, wofür bei der Schlagweite  $\delta = 1$  cm die Spannung  $V$ , praktisch gleich derjenigen für ebene Platten gesetzt werden kann. (Man vergleiche die Zahlen in Tafel I R-8.) Die Formel lautet demnach

$$V_s = 4,04 \delta + 393,4 - 69,198 \left(1 - \frac{\delta}{40}\right) \cdot e^{1,733738 \left(1 - \frac{\delta}{40}\right)}$$

und man erhält damit die in Tab. 5 zusammengestellten Zahlen, die für die Spathsche Reihe eine fast vollkommene Übereinstimmung geben.

Tabelle 5

$\delta$ cm	V KV berechnet	V Spath ebene Platten	$\Delta$	$\Delta$ %	$\delta$ cm	V KV berechnet	V Peek $D = 25$ cm	$\Delta$	$\Delta$ %
0,1	4,685	4,65	+0,035	+0,75	2	60,08	60,5	-0,42	-0,7
0,2	7,737	7,76	-0,023	-0,3	5	136,94	138	-1,06	-0,77
0,4	13,806	13,8	+0,006	—	10	243,33	247	-3,67	-1,5
0,6	19,813	19,8	+0,013	—	20	391,87	398	-6,13	-1,54
0,8	25,76	25,6	+0,16	+0,6	30	493,7	492	+1,7	+0,36
0,9	28,708	28,6	+0,108	+0,37	40	555	555	—	—
1,0	31,62	31,6	+0,02	—					

Aber auch die Extrapolation nach größeren Schlagweiten bis  $\delta = 40$  cm, dem  $\delta_a$  für  $D = 25$  entspricht, gibt eine recht gute Annäherung an die Reihe von Peek.

Wenn sich nun aus zwei Spannungen, die mit ebenen Platten gemessen wurden, brauchbare Werte für das Kugel-paar  $D = 25$  ergeben, so müssen sich die Koeffizienten  $b$  und  $a$  auch für Kugeln anderer Durchmesser danach bestimmen lassen, weil nach den Zahlen der Tafel I R-8 für kleine Schlagweiten  $\delta \leq 1$  die Spannungen einstweilen unabhängig vom Elektrodendurchmesser gesetzt werden dürfen.

Wir schreiben zu dem Zweck die Bedingungsgleichungen nach (22) in der Form

$$(I) \quad 36,154 + 14,12 D - b \left(1 - \frac{0,1}{1,4356 D + 4,11}\right) \cdot e^{a \left(1 - \frac{0,1}{1,4356 D + 4,11}\right)}$$

$$(II) \quad 12,84 + 14,12 D - b \left(1 - \frac{1,0}{1,4356 D + 4,11}\right) \cdot e^{a \left(1 - \frac{1,0}{1,4356 D + 4,11}\right)}$$

Es lassen sich dann für jeden beliebigen Kugeldurchmesser (für die Spitze  $D = 0$  gesetzt)  $b$  und  $\alpha$  bestimmen.

In Tab. 6 sind die nach den Bedingungsgleichungen I und II berechneten Koeffizienten  $b$  und  $\alpha$  für einige Kugeldurchmesser von  $D = 0$  bis  $D = 75$  cm angegeben. Darunter stehen einige berechnete Spannungen, denen zum Vergleich gemessene Spannungen, soweit solche für die betreffenden Kugeldurchmesser und Schlagweiten vorliegen, gegenüber gestellt sind. Die Zahlen zeigen eine recht gute Annäherung. Die Genauigkeit der berechneten Spannungen hängt c. p. vom

$b$  und  $\alpha$  berechnet nach der Spath...

$D$ cm		0	1	2	5	7
$b$		1,14154	3,52167	6,13738	14,38	19,761
$\alpha$		3,56682	2,7264634	2,3994152	2,0385	1,8327
$\delta = 1$ cm	$V_s \left\{ \begin{array}{l} \text{berechnet} \\ \text{gemessen} \end{array} \right\}$ KV	31,6 —	31,6 —	31,6 32	31,6 32,4	31,6 —
$\delta = 2$ "	" $\left\{ \begin{array}{l} \text{berechnet} \\ \text{gemessen} \end{array} \right\}$ "	44,8 —	49,7 —	52,5 52,1	56,2 59,4	57,4 —
$\delta = 5$ "	" $\left\{ \begin{array}{l} \text{berechnet} \\ \text{gemessen} \end{array} \right\}$ "		74,3 —	85,4 76,8	106,4 111	114,5 —
$\delta = 10$ "	" $\left\{ \begin{array}{l} \text{berechnet} \\ \text{gemessen} \end{array} \right\}$ "				151 150	159,4 —
$\delta = 15$ "	" $\left\{ \begin{array}{l} \text{berechnet} \\ \text{gemessen} \end{array} \right\}$ "					
$\delta = 20$ "	" $\left\{ \begin{array}{l} \text{berechnet} \\ \text{gemessen} \end{array} \right\}$ "					
$\delta = 25$ "	" $\left\{ \begin{array}{l} \text{berechnet} \\ \text{gemessen} \end{array} \right\}$ "					
$\delta = 30$ "	" $\left\{ \begin{array}{l} \text{berechnet} \\ \text{gemessen} \end{array} \right\}$ "					
$\delta = 40$ "	" $\left\{ \begin{array}{l} \text{berechnet} \\ \text{gemessen} \end{array} \right\}$ "					
$\delta = 60$ "	" $\left\{ \begin{array}{l} \text{berechnet} \\ \text{gemessen} \end{array} \right\}$ "					
$\delta = 75$ "	" $\left\{ \begin{array}{l} \text{berechnet} \\ \text{gemessen} \end{array} \right\}$ "					

Grade der Genauigkeit ab, mit dem die Messung der beiden Schlagweiten bzw. Spannungen, aus denen die Koeffizienten  $b$  und  $\alpha$  berechnet werden, ausgeführt sind.

Die Reihe von Spath, zwischen den Schlagweiten 0,1 und 1,0 cm gemessen an ebenen Platten, kann als Basis für die Berechnung der Tabelle 6 bezeichnet werden.

Um den Grad der Genauigkeit der nach Formel (20) berechneten Spannungen näher zu prüfen, ist die ganze Reihe von Spath mit den Konstanten der Tabelle 6 nochmals durchgerechnet worden, wobei für  $D$  25 cm eingesetzt worden ist.

Tabelle 6  
Reihe mit den Bedingungsgleichungen (I) und (II)

5	7	10	15	20	25	50	75
14,28	19,761	28,0219	41,7933	55,5621	69,3425	138,243	207,055
03850	423276	1,860666	1,791520	1,754652	1,73175	1,6840775	1,6680557
					$\Delta\%$		$\Delta\%$
31,6	31,6	31,6	31,6	31,6	31,6	31,6	31,6
32,4	—	32,1	31,8	—	31,8	—0,6	—
56,5	57,4	58,4	59,3	59,8	60,1	—0,66	61,05
59,3	—	60,0	60,0	—	60,5	—	—
106,4	114,5	122,4	130,1	134,6	137,5	—0,4	143,9
111	—	128	133	—	138	—	146,3
							141
							+3,7
151	169,4	191,8	216,5	232,3	243,2	—1,54	268,8
150	—	199,5	222	—	247	—	278,8
		243,7	276,3	305,2	326,1	—1,48	378,6
		241	282	—	331	—	400,2
			319,4	360,5	391,8	—1,55	
			—	—	398	—	
			352,1	403,7	444,6	—1,4	
			—	—	451	—	
				438,4	487,9	—0,84	707,3
				—	492	—	707
							+0,04
					555	—	
					555	—	
							1134,1
							1130
							+0,36
							1285
							1272
							+1,0

Das Resultat ist in der Tabelle 7 zusammengestellt. Die Differenzen durch die ganze Reihe von 0,1 bis 1 cm stellen sich sehr klein dar und mögen wohl innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler liegen. Der Punkt für  $\delta = 0,2$  cm fällt mit 0,7 Proz. als größte Abweichung etwas aus der Reihe und korrigiert sich voraussichtlich durch eine Nachmessung. Da die Kurve nur sehr wenig von einer Geraden abweicht, wurde die Gerade zum Vergleich nach der linearen Gleichung

$$V_i = 29,942(\delta + 0,00554)$$

ebenfalls gerechnet und die Zahlen in die Tabelle eingetragen. Die Differenzen zwischen dieser Geraden und der nach (20) gerechneten Kurve zeigen die charakteristische langsame Zu- und Wiederabnahme.

Tabelle 7

$\delta$ cm	$V_s$ berechnet KV	$V$ gemessen von Spath. KV	$\Delta$ $V_s - V$	$\Delta\%$	$V_i - 29,942$ ( $\delta + 0,00554$ )	$\Delta$ $V_s - V_i$
0,1	4,65	4,65	—	—	4,65	—
0,2	7,708	7,76	0,054	-0,7	7,65	+ 0,056
0,3	10,747	10,7	+ 0,047	+ 0,44	10,64	+ 0,107
0,4	13,772	13,8	- 0,028	- 0,2	13,64	+ 0,132
0,5	16,781	16,8	- 0,019	- 0,11	16,63	+ 0,151
0,6	19,776	19,8	- 0,024	- 0,12	19,62	+ 0,156
0,7	22,754	22,8	- 0,046	- 0,2	22,62	+ 0,134
0,8	25,718	25,6	+ 0,118	+ 0,46	25,6	+ 0,118
0,9	28,666	28,6	+ 0,066	+ 0,23	28,6	+ 0,066
1,0	31,600	31,6	—	—	31,6	—

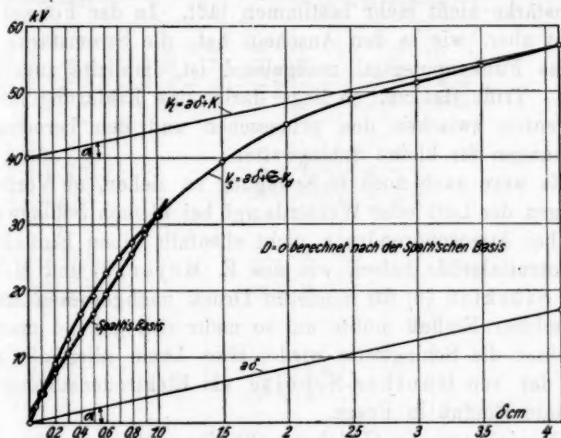
Es wurde auch nach der Formel (20) mit der Spathschen Basis die Kurve von  $V_s$  für die Spitze  $D = 0$  berechnet. Die Zahlen sind in Tabelle 8 und Fig. 5 eingetragen.

Tabelle 8

$\delta = 0,05$	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5 cm
$V_d = 38,2279$	36,1588	32,3219	28,8752	25,7813	23,0015
$V_s = 2,3741$	4,6502	8,8861	12,7368	16,2347	19,4185
$\delta = 0,6$	0,7	0,8	0,9	1,0 cm	
$V_d = 20,5054$	13,2652	16,2557	14,4543	12,8398	
$V_s = 22,3186$	24,9628	27,3763	29,5817	31,6002	



In der letzteren ist außerdem die Spathsche Basis eingeführt. Dabei fällt nun auf, daß die für die Spitze gerechnete Kurve nur in den beiden Punkten  $\delta = 0,1$  und  $\delta = 1$  cm, also den Bestimmungspunkten für  $b$  und  $a$ , mit der Spathschen Basis zusammenfällt, für die dazwischenliegenden Schlagweiten aber eine größere Spannung aufweist. Sollte sich auch bei Atmosphärendruck, was etwa angenommen wird, wie im Vakuum ein Minimumpotential herausstellen, so würde dasselbe bei der kleinen Schlagweite von etwa  $8 \cdot 10^{-4}$  cm liegen müssen, also



$$D = 0, \quad \delta_u = 4,11 \text{ cm}, \quad \mathcal{E} = 40,4$$

$$V_s = 4,04 \delta + 40,4 - 1,14154 \left(1 - \frac{\delta}{4,11}\right) e^{3,56682 \left(1 - \frac{\delta}{4,11}\right)}$$

Fig. 5

bei einer Schlagweite, die die Differenzen nicht wesentlich verkleinern würde, die sich zwischen dem Experiment und der Rechnung für kleine Schlagweiten ergeben. Die Ursache ist möglicherweise darin zu suchen, daß die durch die Definition des Funkenpotentials nach der Theorie der Ionenleitung sich ergebenden Bedingungen sich beim Experiment mit kleinen Schlagweiten bei Atmosphärendruck nicht genau erfüllen lassen.

Townsend (1) sagt darüber: „Das Funkenpotential kann als das Potential angesehen werden, das erforderlich ist, einen sehr geringen Strom aufrecht zu erhalten.“ Nun nimmt nach

den Townsendschen Ansätzen die Zahl der Träger  $z = n_1 v + n_2 u$  proportional der Schlagweite ab, und da die Stromstärke  $= q \cdot z/t$  ist, wo  $q$  die Ladung bedeutet, muß auch die Stromstärke mit abnehmender Schlagweite bei dem Potential, das als Funkenpotential bezeichnet wird, abnehmen. Nun gelingt es wohl für große Schlagweiten die Stromstärke beim Funkenpotential zu messen; das wird aber um so schwieriger, je kleiner die Schlagweite wird und erreicht bei weiter abnehmender Schlagweite eine Grenze, bei der sich offenbar die Größe der kritischen Stromstärke nicht mehr bestimmen läßt. In der Formel (20) kommt aber, wie es den Anschein hat, die Stromstärke, die für das Funkenpotential maßgebend ist, implizite zum Ausdruck. Trifft das zu, so liegt darin eine Erklärung für die Differenzen zwischen den gemessenen und den berechneten Spannungen für kleine Schlagweiten.

Es wäre auch noch in Erwägung zu ziehen, ob Verunreinigungen der Luft oder Wasserdampf bei kleinen Schlagweiten auch bei Atmosphärendruck nicht ebenfalls einen Einfluß auf die Potentialgröße haben, wie das E. Meyer (8) und Hildegard Stücklen (9) für niederen Druck nachgewiesen haben. Ein solcher Einfluß müßte um so mehr sich geltend machen, je kleiner die Schlagweite wird. Hier käme allenfalls auch noch der von Günther-Schulze als Elektrodenstörung bezeichnete Einfluß in Frage.

Da sich nun die Gleichung (20) für größere Schlagweiten als  $\delta = 1$  cm auch dann bestätigt, wenn zur Bestimmung der Konstanten  $b$  und  $\alpha$  für  $\delta = 0$   $Q = 0$  gesetzt wird, so wurden für die Kugeln der Tabelle 6 die Spannungen unter dieser Annahme ebenfalls berechnet und in Tabelle 9 eingetragen. Die Bedingungsgleichungen hierfür lauten:

$$(III) \quad 40,416 + 14,12 D = b \cdot e^{\alpha}$$

$$(IV) \quad 12,91^1 + 14,12 D = b \left( 1 - \frac{1,0}{1,4356 D + 4,11} \right) \cdot e^{\alpha \left( 1 - \frac{1,0}{1,4356 D + 4,11} \right)}.$$

Um einen besseren Überblick zu bekommen, sind die beiden Reihen für  $D = 25$  aus Tabelle 6 und Tabelle 9 in Tabelle 10 einander gegenüber gestellt.

1) Für  $V = 31,55$  bei  $\delta = 1$  cm nach den Messungen von Spath bei Schumann (2) S. 173.



Tabelle 10

für  $D = 25$  cm

$\delta$ cm	$V$ von Peek gemessen KV	$V'$ nach der Spathschen Basis KV	$V''$ nach der Basis $\delta = 0, V = 0$ $\delta = 1$ cm $V = 31,55$ KV	$V_{\text{Peek}} - V'$		$V_{\text{Peek}} - V''$	
				$\Delta$	$\Delta\%$	$\Delta$	$\Delta\%$
1	31,8	31,6	31,547	- 0,2	- 0,64	- 0,235	- 0,74
5	138	137,5	141,7	- 0,5	- 0,35	+ 3,7	+ 2,6
10	247	243,2	249,716	- 3,8	- 1,5	+ 2,716	+ 1,1
15	331	326,1	332,841	- 4,9	- 1,4	+ 1,841	+ 0,56
20	398	391,8	397,657	- 6,2	- 1,6	- 0,343	- 0,09
25	451	444,6	449,8	- 6,4	- 1,3	- 1,92	- 0,4
30	492	487,9	490,77	- 4,1	- 0,8	- 1,23	- 0,25

Die Differenzen bei diesem Kugeldurchmesser zwischen den berechneten und den gemessenen Zahlen für  $\delta \geq 1$  cm erweisen sich in der Tab. 9, in die für  $\delta = 0$   $Q = 0$  gesetzt ist, mit Ausnahme von  $\delta = 5$  cm, kleiner als in der Tab. 6, die nach der Spathschen Basis berechnet ist.

Es scheint demnach kein Grund vorzuliegen, der für die Bestimmung der Spannungen aus Schlagweiten  $\delta \geq 1$  cm dagegen sprechen würde, in den Bestimmungsgleichungen für  $b$  und  $\alpha$  für  $\delta = 0$  nicht auch  $Q = 0$  zu setzen.

Die Abweichungen zwischen Experiment und Rechnung für Schlagweiten  $\delta < 1$  bedürfen jedenfalls noch der Aufklärung.

Im vorgehenden sind die Konstanten  $b$  und  $\alpha$  der Gleichung (20) entweder aus den Spannungen für zwei gemessene Schlagweiten (Spathsche Basis) bestimmt worden oder unter der Annahme, daß für  $\delta = 0$  auch  $V = 0$  werde und (nach Tafel I  $R-S$ ) für  $\delta = 1$  das  $V$  unabhängig vom Kugeldurchmesser konstant sei. Diese einfache Annahme führt dann zur Aufstellung der Bedingungsgleichungen in der Form, die in (I) bis (IV) dargestellt ist, nach denen die Tabellen 6 bzw. 9 berechnet werden konnten. Infolgedessen ändern sich die numerischen Werte von  $b$  und  $\alpha$  mit dem Kugeldurchmesser, wie diesen Tabellen entnommen werden kann. Man könnte nun ebensogut von der Annahme einer gleich hohen Spannung für  $\delta = 1$  cm für alle Kugeln absehen, und das für jedes  $D$  gemessene  $V$  einer bezüglichen Schlagweite in die Bedingungsgleichungen einführen; man würde damit aber das gleiche Resultat erhalten, denn die Konstanten  $b$  und  $\alpha$  würden sich

dadurch nicht wesentlich ändern können, indem ja in den Tabellen 6 und 9 Rechnung und Experiment für alle  $D$  so gut übereinstimmen, als sich überhaupt bei den derzeitigen Werten so gemessener Spannungen erwarten ließ.

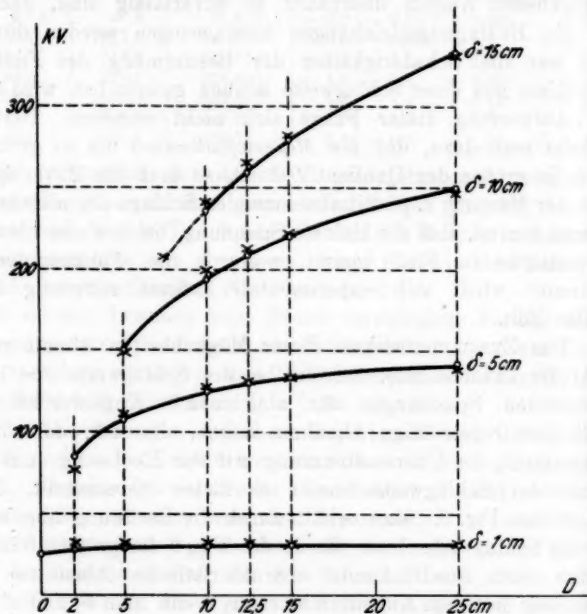
Man könnte sich aber die Frage vorlegen, ob die Angaben der Spannungen für  $\delta \leq 1$  cm für die in der Tafel I  $R-S$  angegebenen Kugeln überhaupt so zuverlässig sind, daß sie für die Bedingungsgleichungen herangezogen werden dürfen, und wer die Schwierigkeiten der Bestimmung des Funkenpotentials aus einer Schlagweite kennen gelernt hat, wird über die Aufwerfung dieser Frage sich nicht wundern. Berücksichtigt man dazu, daß die *Meßempfindlichkeit* um so geringer wird, je größer der Quotient  $D/\delta$  ist, so muß die Zuverlässigkeit der Messung c. p. mit abnehmender Schlagweite abnehmen. Hierzu kommt, daß die kleinste Spannung, bei der eine kleinste Stromstärke in Fluß kommt, wodurch das Funkenpotential bestimmt wird, sich experimentell äußerst schwierig feststellen läßt.

Das Zusammenwirken dieser Möglichkeiten könnte recht wohl die Ursache sein, daß die bei der Schlagweite  $\delta = 1$  cm gemessenen Spannungen für abnehmende Kugeldurchmesser nicht jene regelmäßige Abnahme zeigen, die sich, auch beim Experiment, in Übereinstimmung mit der Rechnung, mit zunehmender Schlagweite immer deutlicher herausstellt. Man vgl. hierzu Fig. 6. Man erhält durch die Rechnung aber auch für die Schlagweite 1 cm die in der Fig. 6 für größere Schlagweiten sich ausdrückende charakteristische Abnahme der Spannung mit dem Kugeldurchmesser, wenn man  $b'$  und  $\alpha'$  für nur einen Kugeldurchmesser  $D'$  bestimmt und diese für andere  $D$  in die Rechnung eingesetzt werden. Es geht dann  $b$  in der Formel (19) über in  $\frac{b'}{\delta_a'} \cdot \delta_a$  und setzt man für  $\frac{b'}{\delta_a'} = g$ , so geht die Gleichung (19) über in

$$(19a) \quad V_a = g(\delta_a - \delta) \cdot e^{\frac{\alpha'}{\delta_a'} (\delta_a - \delta)}.$$

Hierin bedeuten nun  $g$  und  $\alpha'$  Konstanten, die für alle  $D$  bzw.  $\delta_a$  unverändert gelten sollen. Man wählt zweckmäßig für  $D'$  einen so großen Durchmesser, daß die für ebene Platten bestimmte Spannung  $V = 31,55$  KV für  $\delta = 1$  cm auch für die

Kugeln geltend angenommen werden kann. Bestimmt man  $\delta'$  und  $\alpha'$  für Kugeln  $D' = 75$  cm aus  $\delta = 0$ ,  $V = 0$  und aus  $\delta = 1$  cm,  $V = 31,55$  KV, so erhält man die Konstanten  $\delta'$  und  $\alpha'$  in Übereinstimmung mit den Zahlen für  $D = 75$  in Tab. 9, und daher muß sich auch für  $D = 75$  cm die Kurve durch die daselbst angegebenen Zahlen für  $V_s$  darstellen.



Spannung als Funktion von  $D$  für konstante  $\delta$

○ gerechnet nach (III) und (IV)

× nach Tafel I R-S

Fig. 6

Berechnet man nun aber unter Einsetzung von (19a) in (20) die Spannungen für  $\delta = 1$  cm und für Kugeldurchmesser  $D \leq D_{75}$ , so wird nicht mehr wie in Tab. 9 die Spannung konstant  $V_s = 31,55$  KV, sondern sie nimmt von 31,56 bei  $D = 75$  cm erst langsam, dann unterhalb  $D = 25$  cm schneller ab, wie aus den Zahlenreihen in Tab. 11 zu ersehen ist und durch die Kurve für  $\delta = 1$  cm in Fig. 6 dargestellt wird.

Tabelle 11

 $\delta = 1$  cm konst.

$D$	0	2	5	10	12,5	15	25	35	50	55	65	75	cm
$V$	24,5	27,4	29	30	30,4	30,6	31	31,22	31,45	31,45	31,55	31,56	KV

Um zu prüfen, wie sich nach dem Ausdruck (19a) in (20) eingesetzt die danach berechneten Spannungen zu den nach Tab. 9 berechneten verhalten, ist die Kurve für  $D = 25$  mit den für  $D = 75$  ermittelten Konstanten  $g$  und  $\alpha'$  berechnet worden, man erhält:

Tabelle 12

 $D = 25$  cm

	$\delta$	1	2	5	10	15	20	25	30	40	cm
berechnet mit (19a) $V$ , 31			60,4	140	247	330	395	447	490	555	KV
berechnet mit (19)											
(Tab. 9) . . . $V$ , 31,55			—	142	250	333	398	449	491	555	„
gemessen von Peek $V$ 31,8			60,5	138	247	331	398	451	492	555	„

Die unter Einsetzung von (19a) in (20) für  $D = 25$  cm berechnete Kurve paßt sich den Messungen von Peek — abgesehen von  $\delta = 1$  cm — für die übrigen kleinen Schlagweiten bis zu  $\delta = 20$  cm noch besser an, als die Zahlen der Tab. 9.

Das gleiche wird zutreffen bei der Berechnung von  $V$ , für Kugeln zwischen  $D = 25$  cm und  $D = 75$  cm, denn zwischen diesen stellt sich die Abnahme von  $V$ , bei  $\delta = 1$  cm mit  $D$  nahezu linear dar (vgl. Tab. 11 und Fig. 6).

Für  $D < 25$  cm nimmt dagegen die Spannung bei  $\delta = 1$  cm (Tab. 11) schneller ab und es ist zu erwarten, daß auch die unter Einsetzung von (19a) in (20) danach berechneten Kurven unterhalb den Zahlen der Tab. 9 verlaufen, die ihrerseits, mit wenigen Ausnahmen, schon kleiner sind als die gemessenen, so daß die Differenzen noch größer werden.

Wenn wir uns hiermit etwas eingehend beschäftigt haben, so geschah es, weil wir in der Differenz zwischen Rechnung und Experiment bei abnehmendem Kugeldurchmesser für konstante Schlagweiten eine analoge Erscheinung vor uns haben, wie sie sich ergeben hat für ein konstantes  $D$  mit abnehmender Schlagweite bei  $\delta \leq 1$  cm.

Die Differenzen sind in beiden Fällen wohl ähnlichen Ursachen zuzuschreiben, die noch der Aufklärung bedürfen,



und dazu scheint eine präzisere Fassung des Begriffes „Funkenpotential“ für das Experiment nötig zu sein, die in Übereinstimmung steht mit der durch die Townsendschen Ansätze sich darstellenden Definition desselben. Nur dann kann es gelingen, die Erscheinungen beim Funkenpotential in Luft von Atmosphärendruck restlos mit den Gesetzen für Ionenleitung in Gasen in Übereinstimmung zu bringen.

## II.

Das Funkenpotential in Luft von Atmosphärendruck durch die Townsendschen Ansätze darzustellen, ist mehrfach unternommen worden (man vgl. darüber die ausführliche Behandlung bei Schumann, a. a. O.), ohne daß die dahin gehenden Versuche zu einer befriedigenden Lösung geführt haben. Wir beschäftigen uns hier nicht eigentlich mit dieser Frage. Das Ergebnis unserer Untersuchung stellt sich aber durch die Gleichung (20) in einer Form dar, die eine überraschende Ähnlichkeit mit einer nach den Townsendschen Ansätzen entwickelten Gleichung zeigt, so daß wir auf die Beziehung unserer Gleichung (20) zu den Townsendschen Gleichungen hinweisen müssen.

Wir wiederholen, daß nach Townsend (1) S. 378  $n_1$  die Anzahl negativer Träger pro Kubikzentimeter des Gases,  $v$  deren Geschwindigkeit,  $n_2$  die entsprechende Anzahl und  $u$  die Geschwindigkeit der positiven Teilchen bedeuten; ferner sind  $\alpha$  und  $\beta$  die durch Stoß, sowohl von den negativen, als von den positiven Teilchen erzeugten neuen negativen und positiven Ionen. Es ist  $n_1 v + n_2 u = z$  die Gesamtzahl der Träger. Ferner ist  $q$  die Ladung jedes Teilchens und die Stromdichte  $s = qz$ . Die an der positiven Elektrode in der Zeiteinheit ankommenden negativen Teilchen, multipliziert mit ihrer Ladung, ergeben die gesamte Stromstärke. Wir benutzen den von Schumann (2) S. 103 nach den Townsendschen Ansätzen entwickelten Ausdruck, wonach

$$(23) \quad n_1 v = -\frac{\beta}{\alpha - \beta} \cdot z + C \cdot e^{(\alpha - \beta)x}$$

ist.  $C$  bedeutet hierin eine Konstante und  $x$  eine Länge in Richtung der Funkenbahn. Wir setzen nun in die Gleich. (23)



$x = 1 - \frac{\delta}{\delta_a}$  und für  $\delta = \delta_a$ , von wo ab nach unseren Ausführungen die Funktion  $V_i = \varphi(\delta \geq \delta_a, D)$  linear verläuft, dann geht die Gleichung (23) über in

$$(24) \quad n_1 v = -\frac{\beta}{\alpha - \beta} \cdot z + C.$$

Es sei nun  $(n_1 v)_F \delta$  die beim Funkenpotential  $V_i$  erreichte Dichte und Geschwindigkeit, so wird

$$(25) \quad (n_1 v)_F \delta = V_i = \left(-\frac{\beta}{\alpha - \beta} z\right) \delta + C.$$

Um den negativen Bruch in der Klammer wegzuschaffen, setzen wir nach der Ableitung von Schumann den Differentialquotienten der Funktion (23)

$$\frac{d}{dx}(n_1 v) = (\alpha - \beta)n_1 v + \beta z = 0$$

und erhalten daraus  $-\beta z = (\alpha - \beta)n_1 v$ , und das für  $-\beta z$  in (25) eingesetzt, wird

$$(26) \quad V_i = n_1 v \delta + C.$$

Man vergleiche diesen Ausdruck mit unserer Formel (2); setzt man  $n_1 v = a$  und  $C = \mathfrak{S}$ , so geht die Gleichung (26) in (2) über.

Für Schlagweiten  $\delta < \delta_a$  ist nach unserem Ansatz (1)

$$V_i - V_a = V_s.$$

Es ist daher von dem Ausdruck (26)  $V_a$  zu subtrahieren, um den Ausdruck für  $V_s$  zu bekommen.

Nun schreiben wir in Anlehnung an unsere Gleichung (19)

$$(27) \quad V_a = \gamma n_1 v \left(1 - \frac{\delta}{\delta_a}\right) e^{\varepsilon(\alpha - \beta) \left(1 - \frac{\delta}{\delta_a}\right)}.$$

Hierin bedeuten  $\gamma n_1 v = b$  und  $\varepsilon(\alpha - \beta) = \alpha$  in unserer Gleichung (19).

Durch Subtraktion von (27) von (26) erhält man, indem man  $\frac{C}{n_1 v} = \sigma$  setzt und  $n_1 v$  vor die Klammer nimmt:

$$(28) \quad V_s = n_1 v \left[ (\delta + \sigma) - \gamma \left(1 - \frac{\delta}{\delta_a}\right) \cdot e^{\varepsilon(\alpha - \beta) \left(1 - \frac{\delta}{\delta_a}\right)} \right].$$

Für  $\delta = 0$  ist nach unsern früheren Ausführungen

$$V_a = \mathfrak{S} = K + n D,$$

also auch  $= n_1 v \sigma$  und es wird

$$n_1 v \sigma = n_1 v \gamma e^{\epsilon(\alpha - \beta)},$$

also

$$\sigma = \gamma \cdot e^{\epsilon(\alpha - \beta)},$$

demgegenüber unser Ausdruck (21)

$$\mathfrak{S} = b \cdot e^{\alpha}$$

lautete.

Bei der Bestimmung des Funkenpotentials darf die Stromstärke aber nicht vernachlässigt werden. Bei Messungen an Induktorien mit Spitze-Platte, wo das Funkenpotential sich durch eine untrügliche Charakteristik erkennen läßt (5), beobachtet man mit zunehmender Schlagweite eine zunehmende Stromstärke für den reinen blauen Funken beim Funkenpotential (10).

In der Gleichung (23) ist nun die Ladung  $q$  nicht berücksichtigt, in der Annahme, sie sei für die kleine Stromstärke beim Funkenpotential nach der Townsendschen Definition (1) S. 379 zu vernachlässigen; in der Gleichung (20) dagegen, wofür die numerischen Werte aus dem Experiment gewonnen wurden, ist die Ladung bzw. Stromstärke implizite enthalten. Die Koeffizienten  $\gamma$  und  $\epsilon$  in der Gleichung (27) stellen daher offenbar die Ladung dar, die sich aus dem Experiment ergibt, wobei auch noch zu berücksichtigen ist, daß die Gleichung (20) für Selbstentladung gilt, der Ansatz von Schumann dagegen eine besondere Ionisierungsquelle voraussetzt. Man müßte also (28) mit  $q$  multiplizieren, also  $q n_1 v$  vor die Klammer setzen. Daraus erhält man die Stromstärke  $i = \frac{n_1 q}{t}$  und dann ist  $q n_1 v = i v t$ , somit eine Arbeit und diese ergibt in der Zeit die Leistung  $i v$ . Das Funkenpotential stellt sich demnach durch die Dimension einer Leistung dar und nicht nur durch diejenige eines Potentials, wie es sich durch den Ausdruck (23) unter Vernachlässigung der Ladung ergeben würde.

Die hiervor wiederholt ausgesprochene Vermutung, es möchten die systematischen Differenzen, die sich zwischen der Rechnung und dem Experiment ergeben, daher rühren, daß die kritische Stromstärke beim Funkenpotential, die mit der Schlagweite abnimmt, sich beim Experiment nicht einwandfrei

bestimmen lasse und bei sehr kleinen Schlagweiten sich der Beobachtung entziehe, findet dadurch eine Stütze.

Die Gegenüberstellung der Gleichungen (20) und (23), durch die sich die Ähnlichkeit zwischen der nach unsern Ansätzen entwickelten Funktion  $V = \varphi(\delta, D)$  einerseits, und der nach der Townsendschen Theorie für Entladungen in Gasen hervorgehenden Funktion andererseits ausdrückt, dürfte Veranlassung geben, bei Untersuchungen über das Funkenpotential nach der Theorie der Ionenleitung die hier entwickelten Gleichungen für die Darstellung desselben bei Atmosphärendruck in Betracht zu ziehen.

Der ursprüngliche Zweck dieser Arbeit war, durch eine andere Darstellung der Funktion  $V = \varphi(\delta, D)$  den Einfluß der Elektroden auf das Funkenpotential aufzuklären. Durch das Ergebnis dieser Untersuchung erhalten wir einen tieferen Einblick in die komplizierten Vorgänge bei Gasentladungen.

Durch weitere Verfeinerung der numerischen Werte der Koeffizienten in unserer Gleichung (20), dürfte dieser Ausdruck zur Bestimmung hoher Spannungen recht zuverlässig sein. Für praktische Zwecke mag auch die Gleichung (5) ihrer Einfachheit halber gute Dienste leisten.

Über den ersten Teil dieser Arbeit wurde vorläufig referiert an der Jahresversammlung der Schweiz. Nat. Ges. in Aarau 1925 (11), sowie ausführlicher an der Gauversammlung der Deutschen Phys. Ges. in Karlsruhe 1926.

#### Zusammenfassung

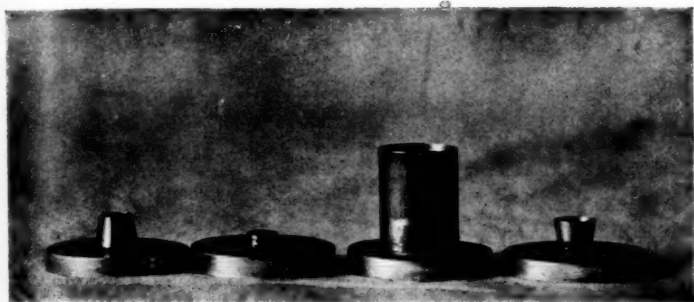
Es wird das Funkenpotential dargestellt durch die Summe einer linearen Funktion der Schlagweite und einer Elektrodenfunktion, die oberhalb einer bestimmten Schlagweite konstant ist, aber unterhalb derselben sich nach einer Exponentialgleichung ändert. Die danach berechneten Kurven stimmen mit dem Experiment in sehr guter Annäherung überein. Abweichungen, die sich für kleine Schlagweiten (unterhalb 1 cm) unter gewissen Bedingungen ergeben, werden zu erklären versucht. Die Gleichung läßt sich auf eine Gleichung, die aus den Townsendschen Ansätzen sich ergibt, überführen.

Basel, 20. November 1926.

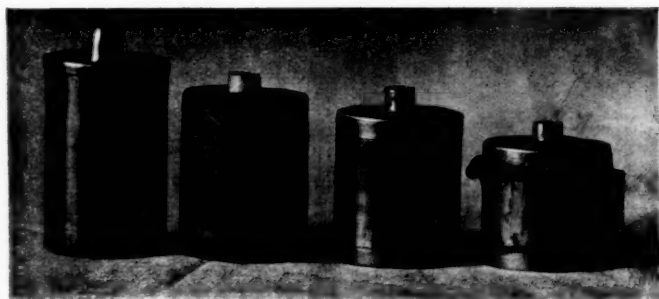
#### Literatur

- 1) J. S. Townsend, Die Ionisation der Gase im Handbuch der Radiologie I, herausgegeben von Erich Marx, Leipzig 1920.
- 2) W. O. Schumann, Elektrische Durchbruchfeldstärke von Gasen, Berlin, Springer 1923.
- 3) Günther-Schulze, Über die dielektrische Festigkeit, München-Kempten, Kösel & Pustet 1924.
- 4) Fr. Klingelfuss, Ann. d. Phys. 5. S. 837. 1901.
- 5) Fr. Klingelfuss, Verhandl. d. Naturf. Gesellsch. Basel 21. S. 57ff. 1910.
- 6) W. A. Roth u. K. Scheel, Konstanten der Atomphysik, Berlin, Springer 1923. S. 98.
- 7) W. Spath, Arch. f. Elektrot. 1923.
- 8) E. Meyer, Ann. d. Phys. 65. S. 335. 1921.
- 9) Hildegard Stücklen, Ann. d. Phys. 65. S. 369. 1921; 69. S. 597. 1922; 69. S. 625, 1922.
- 10) Fr. Klingelfuss, Ann. d. Phys. 9. S. 1198. 1902.
- 11) Fr. Klingelfuss, Arch. d. Genève 5/7. S. 337. 1925.

(Eingegangen 10. Dezember 1926)



a                      b                      Fig. 5                      c                      d



a                      b                      Fig. 6                      c                      d

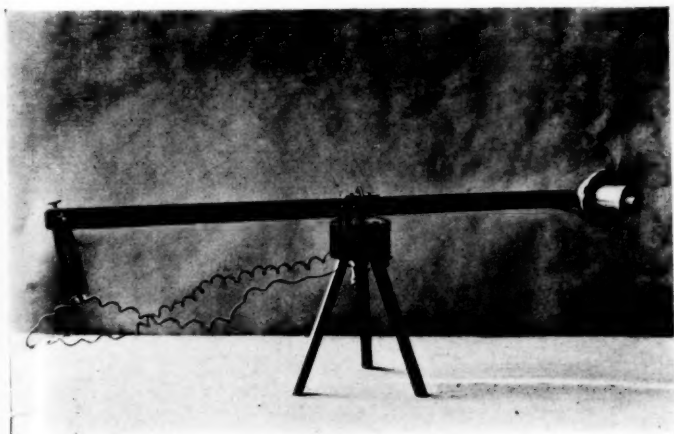


Fig. 7

Günter Hippe